

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere als Template zur Darstellung geordneter Silica-Strukturen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von
Diplomchemikerin Saija Maria Ptacek
geb. am 20. Januar 1978 in Delmenhorst

Gutachter:
Frau Prof. Dr. B. Voit
Herr Prof. Dr. R. Jordan

Eingereicht am 30. April 2009

Tag der Verteidigung:
19. August 2009

Die Dissertation wurde in der Zeit von Januar 2006 bis
April 2009 im Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. angefertigt

Danksagung

Unzählige Menschen haben mit ihrer Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Vorweg sei allen gedankt, die im folgenden unbeabsichtigt untergegangen sind.

Sehr herzlich möchte ich mich bei meiner Doktormutter Frau Prof. Dr. Brigitte Voit dafür bedanken, dass sie mir die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Arbeit am Leibniz-Institut für Polymerforschung gegeben hat. Ganz besonderer Dank gilt auch meiner Betreuerin, Frau Dr. habil. Doris Pospiech, die mir im Laufe der vergangenen drei Jahre zu jeder Zeit mit fachlichem Rat zur Seite stand und mich mit vielen kreativen Ideen unterstützt hat.

Herrn Dr. Dieter Jehnichen möchte ich nicht nur für die praktische Unterstützung mit unzähligen Röntgenexperimenten danken, sondern auch für zahlreiche Diskussionen und Erklärungen der Materie und hilfreiche Kritik. Herrn Dr. Peter Friedel verdanke ich neben vielen und manchmal fruchtbaren Gesprächen zum Verständnis der Theorie, einer Einführung in das freie Grafikprogramm GNUplot und der Simulation von einer Vielzahl von Phasendiagrammen auch gefühlte zehn Jahre meiner Lebenszeit und die fristgerechte Abgabe dieser Arbeit. Auch Herrn Dr. Andreas John möchte ich für seine Hilfe danken.

Herrn Andreas Korwitz und den Hasymäusen danke ich für die fachlich aufschlussreichen und sehr angenehmen Aufenthalte in Hamburg und die exzellente Verpflegung von Leib und Seele. Bei Frau Kathrin Eckstein möchte ich mich für die Einführung in die anionische Polymerisation, viele praktische Tipps und Tricks und ihre Nachsicht in Bezug auf meine persönliche Chaostheorie bedanken. Herrn Dr. Hartmut Komber danke ich für die Anfertigung einer Vielzahl von kernresonanzmagnetischen Messungen, seine kompetente Unterstützung bei der Interpretation der Spektren, seine Hilfe bei der Anfertigung grafischer Darstellungen und die vertrauensvolle Aufnahme in den Kreis der inoffiziellen NMR-Crew.

Frau Uta Reuter und Herrn Andreas Janke möchte ich besonders herzlich für die Aufnahme sehr, sehr vieler AFM- und TEM-Bilder danken, die als visuelle Unterstützung für die Interpretation der Ergebnisse unerlässlich waren. Frau Liane Häussler und Frau Kerstin Arnhold danke ich für die Durchführung unzähliger kalorimetrischer Experimente sowie ihre Hilfe beim Verständnis der Ergebnisse.

Herzlicher Dank gilt auch Frau Christina Harnisch, Frau Petra Treppe, Frau Susanne Boye und Herrn Dieter Voigt nicht nur für analytische Unterstützung durch Gas- und Flüssigkeitschromatographie, sondern auch für guten Rat, praktische Tipps, Werkzeug und Ersatzteile für Reparaturen und die Hilfe bei Inbetriebnahme einer neuen Gelpermeationschromatografieanlage. Herrn Dr. Dušan Berek und Kollegen danke ich sehr herzlich für die Durchführung von Experimenten zur Flüssigkeitschromatografie unter den einschränkenden Bedingungen der Adsorption sowie zahlreiche Diskussionen zum Thema.

Frau Gudrun Adam, Herrn Dr. Dieter Fischer, Herrn Dr. Klaus Jähnichen und Herrn Dr. Klaus-Jochen Eichhorn gilt mein Dank für die Hilfe bei der Infrarotspektroskopie, Herrn Dr. Frank Simon für die Anfertigung von röntgenphotoelektronenspektroskopischen Untersuchungen.

Für die logistische Unterstützung möchte ich mich bei Frau Christine Krause, Frau Carmen Krause, Frau Beate Marchlewski, Frau Sandra Martinka, Herrn Jürgen Rostalski, Herrn Helfried Kunath, Frau Katja Mohn, Frau Ursula Umlauf und Frau Astrid Creutz bedanken. Frau Kerstin Rieß, Herrn Matthias Johannsen und Dr. Ulrich Schulze danke ich für die sehr angenehme Atmosphäre in den zur Verfügung gestellten Laboren.

Herrn Prof. Dr. Constantinos Tsitsilianis danke ich besonders herzlich für eine lehrreiche und unvergessliche Zeit an der Universität von Patras in Griechenland. Die warmherzige Aufnahme in den Arbeitskreis und die Unterstützung von Frau Dr. Nikoletta Stavrouli, Georgios, Apostolis, Sotiris und Georgios, Georgina und Oana bedeuten mir viel.

Auch Herrn Prof. Dr. Polycarpos Pissis, Frau Dr. Sotiria Kripotou, Herrn Dr. Apostolis Kyritsis, Herrn Konstantinos Raftopoulos, Herrn Christos Pandis, Herrn Emmanuel Logakis und Herrn Konstantinos Kyriakis möchte ich nicht nur für die Einführung in dielektrische Phänomene und lehrreiche Diskussionen sowie große Unterstützung bei der Interpretation und Analyse der Daten danken, sondern auch für ihre herzliche Gastfreundschaft und die Hilfe beim Einleben in der Großstadt Athen.

Herrn Prof. Dr. Christof Schick, Herrn Dr. Andreas Wurm und Frau Renate Nareyka danke ich herzlich für die kalorimetrische Untersuchung einer Vielzahl von Proben, die Möglichkeit zur Durchführung eigener Messungen, Hilfe bei der Interpretation der Daten und zwei sehr schöne Wochen in Warnemünde und Rostock, die mir in guter Erinnerung bleiben werden.

Herrn Prof. Dr. Francesco Pilati danke ich besonders für fachliche Anmerkungen sowie für die linguistische Unterstützung bei der Kommunikation mit einem florentiner Taxiunternehmer. Auch Frau Dr. Rosa Taurino, Frau Prof. Dr. Paola Fabbri und Herrn Prof. Dr. Marco Sangermano danke ich für anregende fachliche Diskussionen und angenehme Abende fernab davon.

Herrn Marco Laurenti und Herrn Franziskus Näther möchte ich für die praktische Unterstützung durch Synthese, hilfreiche Fragestellungen und für die Geduld, insbesondere in der letzten Phase meiner Arbeit, sehr herzlich danken.

Frau Dr. Katrin Stumpe, Herrn Zhirong Fan und Frau Christin Roßberg gilt besonderer Dank für ein angenehmes und ruhiges Büroklima, in dem das Arbeiten Spaß machte. Dem gesamten Arbeitskreis, ganz besonders den Ehemaligen Frau Dr. Renata Keska, Herrn Dr. Sven Fleischmann und Herrn Dr. Martin Messerschmidt, den vorerst Verbleibenden Frau Elena Zelentsova, Herrn Jan Stadermann, Herrn Dr. Viktor Boyko, Frau Hui Yee Yeong, Herrn Frank Däbritz, Frau Monika Warena, Frau Maria Heuken und den Externen Frau Juliane Bunk, Frau Anja Rollberg, Frau Andrea Gube und Frau Anna Khalyavina danke ich für eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.

Auch der Kaffeerrunde um Prashant, Sina, Christin, Martin, Marco und Nadine möchte ich herzlich danken für viele schöne und erinnernswerte Momente, gelegentliche Ablenkung und die Versorgung mit Nahrungs- und Genussmitteln.

Schließlich möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Manfred Arnold, Herrn Dr. Sven Poser und Herrn Dr. Albrecht Dix meinen Dank für ihre unschätzbare Unterstützung auf meinem Weg aussprechen.

Ohne meine Familie, meine Großeltern, Eltern und Geschwister und ihre Geduld und Unterstützung in jeder Lage hätte diese Arbeit dennoch nicht entstehen können, ihnen gilt mehr als nur Dank, ebenso wie meinem Mann Marcus, dessen Liebe, Vertrauen und grenzenlose Geduld diese Arbeit erst ermöglicht haben.

Ich danke Euch.

Inhaltsverzeichnis

Liste der verwendeten Abkürzungen und Symbole	4
1 Einleitung und Zielstellung	6
2 Theoretische Grundlagen	10
2.1 Blockcopolymere	10
2.2 Synthesemöglichkeiten für Blockcopolymere	10
2.2.1 Lebende Polymerisation	12
2.2.1.1 Anionische Polymerisation	14
2.2.1.1.1 Allgemeine Vorbemerkungen	14
2.2.1.1.2 Anionische Polymerisation von Methacrylaten	18
2.2.1.1.3 Anionische Polymerisation von Ethylenoxid	21
2.2.1.2 Funktionelle Gruppen und anionische Polymerisation	22
2.2.2 Kontrollierte radikalische Polymerisation	25
2.3 Phasenseparation in Polymeren	29
2.3.1 Mikrophasenseparation in Blockcopolymeren	31
2.3.2 Geometrische Einschränkungen in dünnen Filmen	39
2.4 Silica-Nanopartikel, Composite und Hybridmaterialien mit Blockcopolymeren	41
2.5 Wichtige analytische Methoden zur Charakterisierung von Blockcopolymeren	46
2.5.1 Chromatografie von Copolymeren	46
2.5.2 Röntgenstrukturanalyse von Polymeren mit regelmäßiger Morphologie	47
2.5.3 Dielektrische Untersuchungen an Polymeren	50
3 Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion	55
3.1 Vorbemerkungen und Ableitung der Synthesestrategie	55
3.2 Ergebnisse der Blockcopolymersynthese	58
3.2.1 Diblockcopolymere ohne funktionelle Gruppen	58
3.2.2 Diblockcopolymere mit einer oder zwei funktionellen Gruppen	63
3.2.3 Blockcopolymere mit einer Vielzahl von funktionellen Gruppen	68
3.2.4 Alkylmethacrylat-Blockcopolymere mit einem Poly(ethylenoxid)block	73
3.3 Phasenseparation der dargestellten Blockcopolymere	74
3.3.1 Festkörperstruktur	74
3.3.1.1 Thermische Untersuchung mittels DSC	74
3.3.1.2 Morphologieuntersuchungen	83
3.3.2 Morphologie in dünnen Filmen	110
3.4 Dielektrisches Relaxationsverhalten und Dynamik der Blockcopolymere	127
3.5 Anwendung der synthetisierten Blockcopolymere als Template zur Darstellung geordneter Silica-Strukturen	135

4 Experimenteller Teil	144
4.1 Verwendete Lösungsmittel	144
4.2 Chemikalien	144
4.3 Probenomenklatur	145
4.4 Anionische Polymerisation von Methacrylaten	145
4.4.1 Vorbereitungen	145
4.4.2 Polymerisation	148
4.5 ATRP von Methacrylaten	148
4.5.1 Synthese des Makroinitiators Methoxy-poly(ethylenoxid)-brombutyrat	148
4.5.2 Polymerisation von MMA	148
4.6 Polymeranaloge Umsetzungen	149
4.6.1 Hydroborierung von mono- und bifunktionalisierten Polymeren	149
4.6.2 Hydroborierung von multifunktionalisierten Polymeren	149
4.6.3 Isocyanatumsetzung von Hydroxylfunktionen	150
4.7 Probenpräparation	150
4.7.1 Bulkproben	150
4.7.2 Polymerfilme	150
4.7.2.1 Saure Waferreinigung mit Piranha-Lösung.....	150
4.7.2.2 Dipcoating	151
4.8 Geräte und Methoden	151
4.8.1 Gelpermeationschromatografie	151
4.8.2 LC LCD	151
4.8.3 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie	152
4.8.4 Ellipsometrie	152
4.8.5 Dynamische Differenzkalorimetrie*	152
4.8.6 Röntgenkleinwinkelstreuung*	152
4.8.7 Thermisch stimulierter Depolarisationsstrom (TSDC)*	153
4.8.8 Dielektrische Relaxationsspektroskopie (DRS)*	153
4.8.9 Kraftmikroskopie	154
4.8.10 Transmissionselektronenmikroskopie	154
4.8.11 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	154
5 Zusammenfassung und Ausblick	155
6 Summary and outlook	159
Anhang	163
Literaturübersicht	167

Liste der verwendeten Abkürzungen und Symbole

II	Perpendikulare Orientierung
=	Laterale Orientierung
a	Zylinderabstand
AFM	Atomic Force Microscopy
AIBN	Azobisisobutyronitril
AlmMA	Allylmethacrylat
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (attenuated total reflectance)
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
BCC	raumzentrierte Kugelmorphologie (body-centered cubic)
BCP	Blockcopolymer
CMP	Chemisch-mechanischer Polierprozess
d	Domänenabstand
DP _n	Polymerisationsgrad
DRS	Dielektrische Relaxationsspektroskopie
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
EO	Ethylenoxid
φ	Volumenbruch
f	molare Zusammensetzung
FCC	flächenzentrierte Kugelmorphologie (face-centered cubic)
GISAXS	Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering
GYR	Gyroidstruktur
GPC	Gelpermeationschromatografie
HMA	n-Hexylmethacrylat
HpmMA	Hydroxypropylmethacrylat
LAM	Lamellare Morphologie
LC	Flüssigkeitschromatografie (Liquid Chromatography)
LC LCA	Flüssigkeitschromatografie unter den einschränkenden Bedingungen der Adsorption (Liquid Chromatography under Limiting Conditions of Adsorption)
k	Geschwindigkeitskonstante
[M] ₀	Monomerkonzentration (Ausgangskonzentration)
[M] _t	Monomerkonzentration zum Zeitpunkt t
MMA	Methylmethacrylat
NMP	Nitroxide Mediated Polymerization
N	Polymerisationsgrad
[P*]	Konzentration der aktiven Kettenenden
PAImMA	Polyallylmethacrylat
PB	Polybutadien
PEO	Polyethylenoxid
PHpmMA	Polyhydroxypropylmethacrylat
PI	Polyisopren
pK _a	Säurestärke
PMA	n-Pentylmethacrylat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PPMA	Polypentylmethacrylat
PS	Polystyren
RAFT	Radical Addition Fragmentation Transfer

R _p	Polymerisationsgeschwindigkeit
RI	Brechungsindex (Refractive Index)
SAXS	Small Angle X-Ray Scattering
s-BuLi	sec-Butyllithium
SBS	Styren-Butadien-Styren-Triblockcopolymer
SEC	Größenausschlusschromatografie (Size Exclusion Chromatography)
t	Zeit
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEMPO	Tetramethylpiperidin-N-oxyl
TEOS	Tetraethylorthosilicat (Tetraethoxysilan)
THF	Tetrahydrofuran
TMOS	Tetramethylorthosilicat (Tetramethoxysilan)
TMS	Trimethylsilylschutzgruppe
TSDC	Thermisch stimulierter Depolarisationsstrom (Thermally Stimulated Depolarization Current)
OBDD	Doppeldiamantstruktur (Ordered bicontinuous double diamond)
ODT	Mikrophasenseparationsübergang (Order-disorder transition)
OOT	Phasenübergang von einer geordneten in eine andere geordnete Phase (order-order transition)
OTEOS	Octadecyltriethoxysilan
VTF	Vogel-Tammann-Fulcher
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

1 Einleitung und Zielstellung

Blockcopolymere stellen eine Substanzklasse dar, die vor allem wegen ihrer Fähigkeit zur Ausbildung komplexer und sich regelmäßig wiederholender Strukturen von fundamentalem Interesse ist. Die Phasenseparation, die Folge der Nichtmischbarkeit mindestens zweier chemisch verschiedener und kovalent miteinander verknüpfter Polymerketten ist und entsprechend der molekularen Geometrie auf einer Längenskala von einigen zehn bis hundert Nanometern stattfindet, wird allgemein als Mikrophasenseparation, neuerdings auch als Nanophasenseparation bezeichnet und macht diese Substanzklasse zu hochinteressanten Materialien für die Entwicklung neuartiger Werkstoffe mit maßgeschneiderten Eigenschaften. Dabei kann das Blockcopolymer mit seiner spezifischen Morphologie selbst als der Werkstoff dienen, oder man macht sich seine Struktur zur regulären Anordnung unterschiedlichster organischer oder anorganischer Substanzen zunutze. Das Blockcopolymer dient in diesem Fall als Templat und wird nach Strukturausbildung der dritten, meist niedermolekularen Komponente ausgewaschen oder anderweitig, z. B. durch Pyrolyse, entfernt, oder es verbleibt nach Strukturausbildung als stabilisierende Matrix im Werkstoff.

Eines der ersten Beispiele für einen Werkstoff mit maßgeschneidertem Eigenschaftsprofil auf Basis eines linearen Blockcopolymeren wurde bereits 1965 von Shell mit Kraton® (griech. *κρatos* – Kraft) verwirklicht. Hierbei handelt es sich um Triblockcopolymere der Struktur Polystyren-Polybutadien-Polystyren (SBS), die durch die Kombination von sehr unterschiedlichen Materialeigenschaften wie der Härte des Polystyrens und der Gummielastizität des Polybutadiens auf molekularer Ebene ganz neue makroskopische Eigenschaften erhalten. Die Separation von harter Polystyren- und elastischer Polybutadienphase, in Abb. 1 auf mikroskopischer Ebene dargestellt, führt zur Ausbildung eines physikalischen Netzwerkes innerhalb einer kontinuierlichen elastischen Polybutadienmatrix, in dem die bei Gebrauchstemperatur glasartigen sphärischen Styrendomänen die Vernetzungspunkte darstellen, welche bei Temperaturanstieg erweichen und somit ein thermoplastisches Verformen des Produktes erlauben. Damit war ein neuer Kautschukersatz mit thermoplastischen Eigenschaften gewonnen, der unter anderem in Schuhsohlen und als Zusatz in Straßenbelägen noch heute Anwendung findet [1]. Darüber hinaus ist SBS ein oft verwendeter Schlagzähmodifikator [2] und wird auch häufig als Compatibilizer in Polymermischungen verwendet [3].

Grundlage für die Entwicklung von SBS-Kautschuk war die anionische Polymerisation, die industriell bereits seit den 30er Jahren mit dem Butadien-Natrium-, kurz BuNa-Prozess in Schkopau genutzt wurde. Die Arbeiten von Swarc trugen Mitte der 50er Jahre wesentlich zum Verständnis des Polymerisationsmechanismus bei und der Begriff der „lebenden“ Polymerisation wurde geprägt [4]. Hierdurch wurde die Endfunktionalisierung von Polymeren [5], damit verbunden auch die Synthese von Sternpolymeren und die sequenzielle Polymerisation unterschiedlicher Monomere zur Darstellung von Blockcopolymeren [6] möglich. Die anionische Polymerisation ist für viele Monomere wie das Styren und seine Derivate, Diene sowie Acrylate und Methacrylate, aber auch heterozyklische Moleküle wie das Ethylenoxid die effektivste Methode zur Darstellung von genau definierten Blockcopolymeren mit kontrollierbarer Zusammensetzung und einheitlicher Struktur. Wichtig dafür ist allerdings die Kenntnis von Monomerreaktivitäten und Stabilitäten der entsprechenden Carbanionen, da nur dann ein lebender Mechanismus und somit zufriedenstellende Resultate zu erwarten sind, wenn die Reaktivitäten der Monomere aufeinander abgestimmt sind [7].

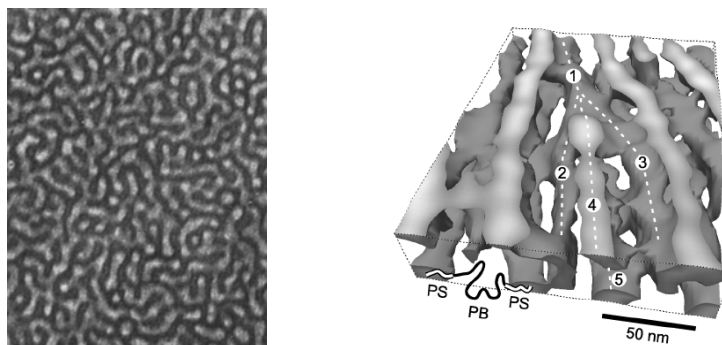


Abbildung 1: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Ultramikrotomschnitts eines SBS-Lösungsfilms mit 38 Gew.% Styren, OsO_4 -Kontrastierung, $\sim 500 \text{ nm} \times 600 \text{ nm}$, rechts [8], und Nanotomogramm eines SBS-Films mit 28 Gew.% Styren [9], links.

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen an einem Diblockcopolymersystem vorgestellt, das aus zwei chemisch recht ähnlichen Blöcken zusammengesetzt ist. Die chemische Struktur der Segmente des Blockcopolymers Poly(*n*-pentylmethacrylat-block-methylmethacrylat) ist Abb. 2 zu entnehmen. Aus früheren Arbeiten [10] standen wertvolle Informationen über das System zur Verfügung, welches trotz seiner chemisch ähnlichen Komponenten ein ausgeprägtes Phasenseparationsverhalten zeigt.

Dieses Diblockcopolymersystem sollte in dieser Arbeit mit funktionellen Gruppen ausgestattet werden, die im folgenden dazu in der Lage sein sollen, durch einen Sol-Gel-Prozess in situ erzeugte Silica-Nanopartikel an sich zu binden oder selektiv in eine bestimmte Position in einer der beiden polymeren Phasen zu dirigieren.

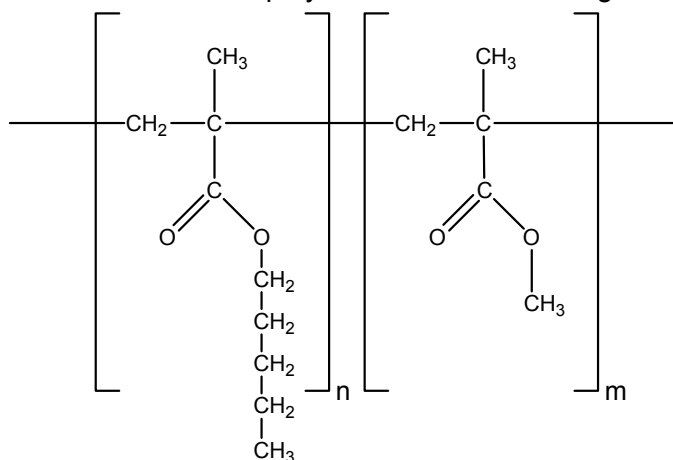


Abbildung 2: Chemische Struktur von Poly(*n*-pentylmethacrylat-block-methylmethacrylat) PPMA-b-PMMA.

Dazu sollten zunächst eine Reihe von Diblockcopolymeren unterschiedlicher Größe und Zusammensetzung synthetisiert werden, die jeweils eine, zwei oder eine Vielzahl von funktionellen Gruppen an verschiedenen Positionen in der Blockcopolymerkette aufweisen. Diese drei Typen funktionalisierter Diblockcopolymersysteme sind in Abb. 3 zusammengefasst.

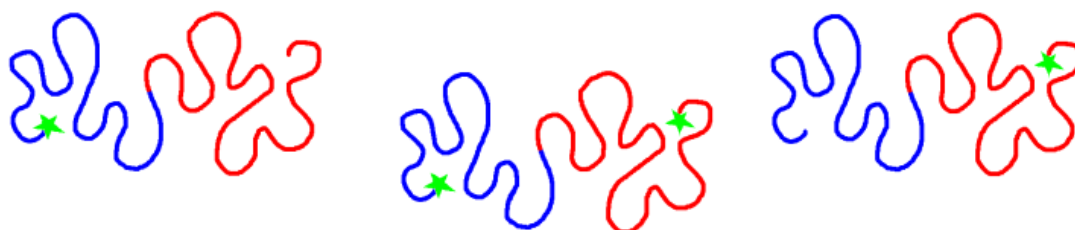
Die Methode der Wahl für eine kontrollierte Synthese von Blockcopolymeren mit einheitlichem Aufbau hinsichtlich Zusammensetzung und Molmasse ist die anionische Polymerisation. Funktionelle Initiatoren sowie Endcapper können eingesetzt werden, um Funktionalisierungen am Kettenanfang und -ende zu erzeugen. Es sind Verfahren bekannt, mit denen funktionelle Gruppen oder Vorstufen davon in die Polymerkette eingebaut werden können, ohne die Kontrolle über die Polymerisation zu verlieren. Produkte, die über die anionische Polymerisation nicht zugänglich sind, können auch

durch kontrollierte radikalische Methoden wie die ATRP erhalten werden. Einmal erzeugte funktionalisierte Diblockcopolymere sollen durch einfache polymeranaloge Umsetzungen in Diblockcopolymere mit funktionellen Gruppen überführt werden können, die in einem nachfolgenden Sol-Gel-Prozess mit Metallalkoxiden reagieren.

Unfunktionalisiertes Diblockcopolymer



Mono- und difunktionalisierte Diblockcopolymere



Multifunktionalisierte Blockcopolymere

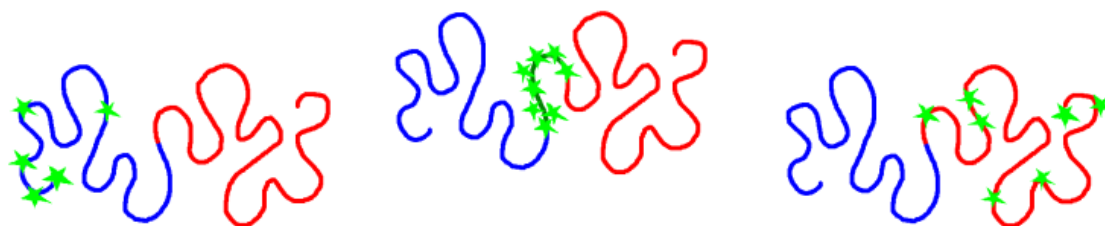


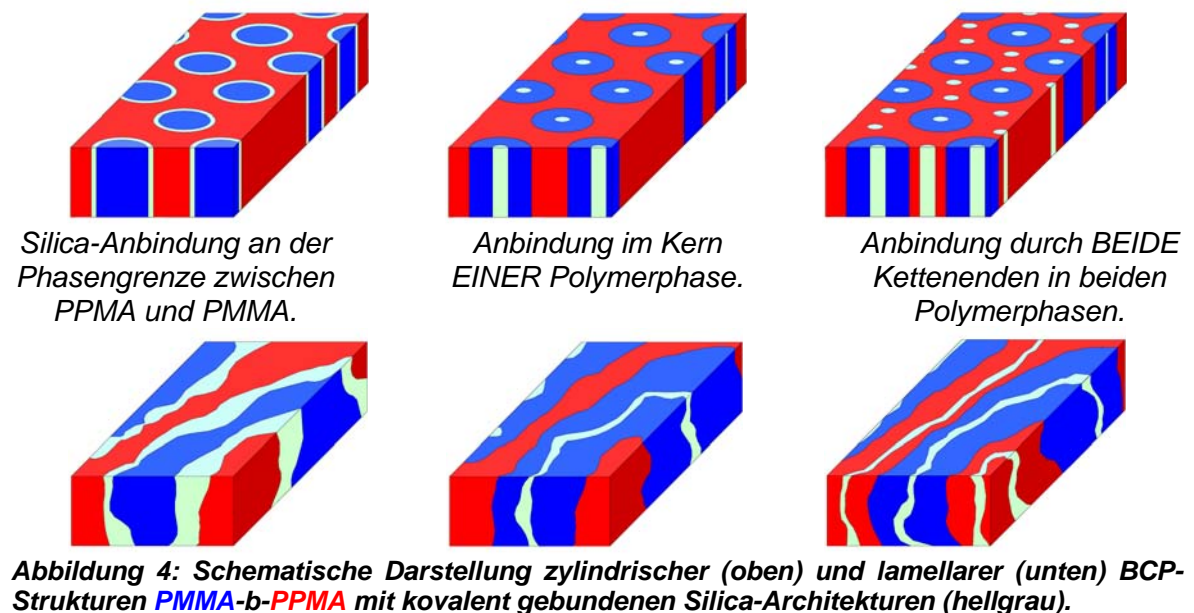
Abbildung 3: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit synthetisierten und untersuchten Blockcopolymerstrukturen.

Um den Einfluss der funktionellen Gruppen auf die Morphologieausbildung abschätzen zu können, muss zunächst das Phasenseparationsverhalten von funktionalisierten und nichtfunktionalisierten Diblockcopolymeren im Bulk verglichen werden. Neben kalorimetrischen Untersuchungen und Transmissionselektronen- (TEM) bzw. Rasterkraftmikroskopie (AFM) an Dünnschnitten der Proben steht die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) als strukturaufklärende Methode im Mittelpunkt dieser Untersuchungen. Als Vergleichsmaterialien standen einige unfunktionalisierte Diblockcopolymerproben zur Verfügung, andere müssen synthetisiert werden.

Im nächsten Schritt soll die Bulkmorphologie mit der Morphologie verglichen werden, die sich in der eingeschränkten Geometrie eines dünnen Filmes ausbildet. Auch an dieser Stelle muss der Einfluss funktioneller Gruppen, die ggf. mit dem Substrat in Wechselwirkung treten können, geprüft werden. Dünne Filme können durch Dipcoaten verdünnter Polymerlösungen z. B. auf Siliciumwafern erzeugt werden. Mit der Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfallswinkel (grazing incidence small angle X-ray scattering GISAXS) steht eine relativ junge Methode zur Verfügung, mit deren Hilfe sowohl Struktur als auch Orientierung im Film ermittelt werden kann. Desweiteren helfen bildgebende Verfahren wie AFM bei der Beurteilung der Morphologie. Aussagen über die Oberflächenzusammensetzung können aus Oberflächenspannungsmessungen bzw. aus den Ergebnissen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) abgeleitet werden.

Das Ziel der im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen besteht darin, ein Blockcopolymersystem auf Alkylmethacrylatbasis zu entwickeln, mit welchem die kontrollierte Darstellung von definierten Silica-Strukturen möglich ist. Im letzten Schritt sollen dazu in dünnen Filmen innerhalb einer Polymerphase oder ganz gezielt zwischen den Grenzflächen zweier Polymerphasen Silica-Nanopartikel durch einen Sol-Gel-Prozess von Alkoxysilanen erzeugt werden. Durch funktionelle Gruppen soll die Bildung der Partikel bevorzugt in eine bestimmte Region der nanostrukturierten Probe gelenkt werden. Vor allem sollen die funktionellen Gruppen aber in der Lage sein, an der Sol-Gel-Reaktion teilzunehmen und somit eine kovalente Anbindung der anorganischen an die organische Phase zu ermöglichen.

Auf diese Weise lassen sich gemäß Abb. 4 eine ganze Reihe verschiedener Silica-Architekturen entwerfen. Es muss überprüft werden, ob derartige Morphologien, die sich im Prinzip aus bekannten Triblockcopolymer-Morphologien ableiten lassen, nach polymeranalogen Umsetzungen erhalten bleiben und in einem Sol-Gel-Prozess tatsächlich einen dirigierenden Effekt hinsichtlich Silicapartikelentstehung und kovalenter Anbindung an die polymere Phase ausüben können.



2 Theoretische Grundlagen

2.1 Blockcopolymere

Blockcopolymere bestehen aus mindestens zwei kovalent miteinander verknüpften Polymerketten unterschiedlicher Natur. In Abhängigkeit von den Verknüpfungspunkten der Segmente untereinander unterscheidet man zwischen linearen Di-, Tri- und Multiblockcopolymeren, verzweigten Pfropfcopolymeren und Sternpolymeren. Je nach Synthesestrategie sind komplexere Strukturen darstellbar, auch zyklische Blockcopolymerstrukturen sind mittlerweile bekannt [11].

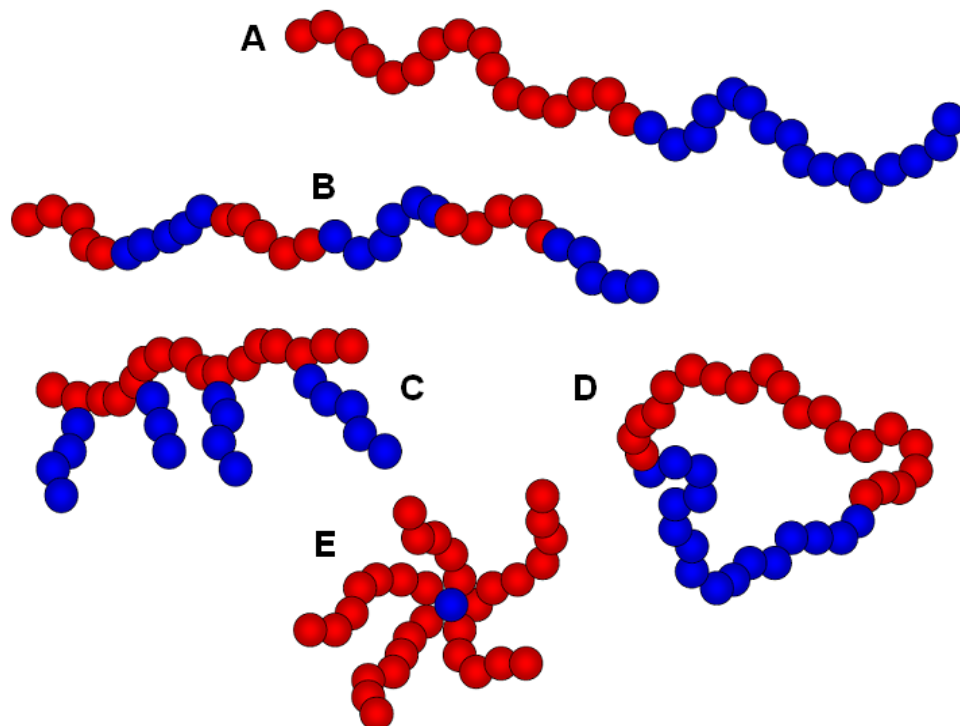


Abbildung 5: Schematische Darstellung eines linearen Diblockcopolymers (A) und eines linearen Multiblockcopolymers (B), eines Pfropfcopolymers (C), eines zyklischen Blockcopolymers (D), sowie eines fünfarmigen Sternpolymers (E).

2.2 Synthesemöglichkeiten für Blockcopolymere

Lineare Blockcopolymere sind synthetisch auf vielen verschiedenen Wegen zugänglich. Die drei wichtigsten werden im folgenden Abschnitt skizziert:

- A. Kupplung von vorgefertigten Blockstrukturen [12]: Die miteinander zu verknüpfenden Blöcke tragen geeignete funktionelle Gruppen, die entweder miteinander oder über ein Kupplungsreagenz reagieren und eine chemische Bindung zwischen den beiden Blöcken erzeugen. Unvollständige Funktionalisierungsgrade, intramolekulare Abschirmungseffekte durch Verknäuelungen und intermolekulare Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Blöcken bis hin zur Entmischung der Phasen auch in Lösung können die Kupplungsreaktion jedoch erschweren, so dass in vielen Fällen nur Mischungen von Blockcopolymeren mit mindestens einem Homopolymer erhalten werden können und u. U. aufwändige Reinigungsprozeduren folgen müssen.

- B. Sequenzielle Monomeraddition unter Beibehaltung des Polymerisationsmechanismus [13]: Lebende oder quasilebende Polymerisationsmechanismen bieten eine sehr gute Kontrolle über das Kettenwachstum und man erhält Polymerketten mit einheitlichem Aufbau hinsichtlich der Molmassenverteilung (siehe Kap. 2.2 Synthesemöglichkeiten für Blockcopolymere). Der entscheidende Vorteil (quasi)lebender Polymerisationen in Bezug auf die Blockcopolymersynthese liegt darin, dass das wachsende Kettenende auch nach Verbrauch des Monomeren solange aktiv oder aktivierbar bleibt, bis es durch gezielte Terminierung deaktiviert wird. Das bedeutet, dass bei erneuter Monomerzugabe das Kettenwachstum von neuem beginnt und man bei Wahl eines geeigneten zweiten Monomers Blockstrukturen erzeugt, die auch in Bezug auf ihre Zusammensetzung sehr einheitlich sind. Allerdings können nicht alle Monomere nach lebenden Mechanismen polymerisiert werden, so dass dieser Weg nur für ausgewählte Monomere, und auch dies meist nur in einer definierten Reihenfolge, zur Verfügung steht.
- C. Site transformation technique [14]: Im ersten Schritt wird der erste Polymerblock synthetisiert und ggf. unter Zuhilfenahme einer polymeranalogen Reaktion in einen Makroinitiator überführt, der im zweiten Schritt die Polymerisation des zweiten Blockes nach einem anderen Polymerisationsmechanismus initiieren kann. Diese Methode kann vor allem für solche Monomere, die nicht nach dem selben Mechanismus polymerisiert werden können, sehr effektiv sein. Sie setzt allerdings voraus, dass sowohl im ersten als auch im zweiten Polymerisationsschritt ein gewisses Maß an Kontrolle über das Kettenwachstum gewährleistet ist, wenn man hinsichtlich Molmasse und Zusammensetzung einheitliche Blockcopolymere darstellen möchte. Unvollständige Funktionalisierungsreaktionen bzw. unvollständige Reinitiationen können dazu führen, dass Mischungen von Homo- und Blockcopolymeren erzeugt werden, die u. U. nicht oder nur schwer gereinigt werden können.

Ähnliches gilt für Pfropf- und Sternpolymere, deren Arme oder Seitenketten ebenfalls angekuppelt („grafting onto“ bzw. „arm first“) oder „aufpolymerisiert“ („grafting from“ bzw. „core first“) werden können [15]. Desweiteren ist an dieser Stelle die Makromonomermethode zu nennen, die von Polymerketten mit polymerisierbarer Endfunktionalisierung ausgeht, welche (co)polymerisiert werden und so zu Pfropfcopolymeren mit sehr hoher Grafdichte führen und daher auch als Kammpolymere bezeichnet werden. Zyklische Blockcopolymere erhält man durch intramolekulare Kupplungsreaktionen von linearen Strukturen [16].

Die meisten Blockcopolymere werden wohl aufgrund der besseren Reaktionskontrolle durch Kettenwachstumsreaktionen gebildet. Grundsätzlich lassen sich Blockstrukturen auch durch Stufenwachstumsreaktionen darstellen. Umfangreiche Untersuchungen zu segmentierten Blockcopolymeren, d. h. Multiblockcopolymeren aus alternierenden amorphen und kristallinen Blöcken, durch Polykondensationsreaktionen führten Pospiech et al. durch [17].

Inzwischen ist es zwar gelungen, Polykondensationsreaktionen durch geeignete Reaktionsbedingungen unter Zuhilfenahme von Phasentransferkatalyse so zu modifizieren, dass eine Kontrolle über Molmassen und Molmassenverteilungen der Produkte möglich ist. Beispielsweise konnten Yokozawa et al. die Konzentration von aktivem Monomer herabsetzen, indem sie ein schlechtes Lösemittel verwendeten und das Monomer nur durch Zugabe einer geringen Menge Komplexbildner in Lösung brachten [18]. Die sehr geringe Monomerkonzentration sowie die Verwendung einer löslichen monofunktionalisierten Initiatorverbindung führt zu einem Wachstum der Polymerkette

jeweils um eine Monomereinheit am Ende der Polymerkette, was formal einer Kettenwachstumsreaktion entspricht, obwohl es sich nach wie vor um eine Kondensationsreaktion handelt, bei der ein im Medium unlösliches Salz abgespalten wird. Selbst die Darstellung von Blockcopolymeren im Sinne einer sequenziellen Monomeraddition gelingt auf diese Weise.

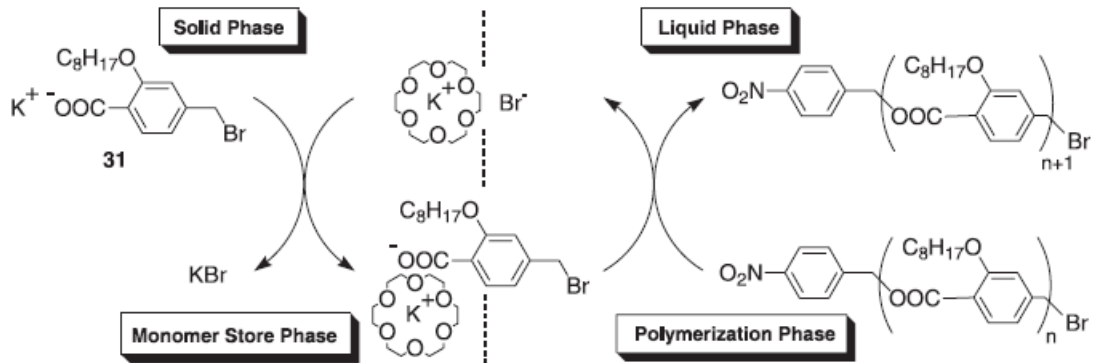


Abbildung 6: Schematische Darstellung der kondensierenden Kettenpolymerisation [18].

Es wird aber ersichtlich, dass die Reaktionsbedingungen keinesfalls universell oder für eine Vielzahl von Monomeren anwendbar sind, so dass echte Kettenwachstumsreaktionen mit lebendem oder quasilebendem Charakter vermutlich auch in absehbarer Zukunft die mehrheitlich genutzten Verfahren zur Blockcopolymersynthese sein werden [19].

2.2.1 Lebende Polymerisation

Kettenwachstumspolymerisationen lassen sich in die folgenden Teilreaktionen unterteilen [5]:

Initiierung (Kettenstart)	$I \rightarrow I^*$ $I^* \rightarrow I-M^*$
Propagation (Kettenwachstum)	$P_i^* + M \rightarrow P_{i+1}^*$
Terminierung (Kettenabbruch)	$P^* \rightarrow P$
Kettentransfer (Übertagung)	$P^* + AX \rightarrow PX + A^*$ $A^* + M \rightarrow A-M^*$

Zunächst wird ein Initiatormolekül I durch eine geeignete Reaktion in ein aktives Initiatorzentrum I^* überführt, z. B. ein Radikal oder ein Ion, welches im folgenden mit einem Monomerteilchen M reagieren kann. Das aktive Zentrum wird dabei an das addierte Monomerteilchen weitergegeben und steht demzufolge für weitere Additionsschritte zur Verfügung. Die fortwährende Addition von Monomermolekülen an P_i^*

wird als Propagation bezeichnet. Sie kommt in der Regel deshalb mit der Zeit zum Erliegen, weil die aktiven Kettenenden sich z. B. gegenseitig terminieren (Rekombination und Disproportionierung von Radikalen), durch Verunreinigungen oder unerwünschte Nebenreaktionen terminiert werden oder das aktive Zentrum an Monomere, Lösungsmittelmoleküle oder an andere Polymerketten im System übertragen.

Übertragungs- und Terminierungsreaktionen führen zum Verlust der Kontrolle über die Polymerisationsreaktion. Können diese Reaktionen ausgeschlossen oder weitestgehend unterdrückt werden, so hängt der Polymerisationsgrad N bei vollständigem Umsatz der Polymerisation nach Gl. 1 nur noch vom Verhältnis von Initiator- und Monomerkonzentration ab.

$$N = \frac{[M]}{[I]} \quad \text{Gleichung 1}$$

Als ideal lebend werden solche Polymerisationen bezeichnet, in denen weder Übertragungs- noch Terminierungsreaktionen auftreten. Im Realfall sind diese Reaktionen extrem selten oder reversibel.

In der Praxis kann anhand der folgenden und von R. P. Quirk formulierten Kriterien das Auftreten von Nebenreaktionen eingeschätzt werden [20].

- Die Steuerbarkeit der Molmasse über die Stöchiometrie der Reaktion entsprechend Gl. 1 *kann ein Hinweis auf eine lebende Polymerisation sein, wenn* die Molmasse mit hoher Genauigkeit bestimmt werden kann.
- Die enge Molmassenverteilung eines Polymerisationsproduktes *kann ein Hinweis auf eine lebende Polymerisation sein, wenn* diese nicht die Folge einer im Vergleich zu möglichen Übertragungsreaktionen sehr schnellen Terminierung ist. Langsame Initiierung oder das Auftreten von Depolymerisationsreaktionen können zur Verbreiterung der Molmassenverteilung auch in lebenden Polymerisationen beitragen. Im übrigen wird per definitionem jede Molmassenverteilung M_w/M_n von $< 1,1$ als eng betrachtet [21].
- Die Funktionalisierung von Kettenenden durch geeignete Verkappingsreagenzien *kann ein Hinweis auf eine lebende Polymerisation sein, wenn* die Terminierungsreaktion irreversibel und quantitativ erfolgt und ein quantitativer Nachweis möglich ist.
- Das Zahlenmittel der Molmasse nimmt *in lebenden Polymerisationen notwendigerweise* proportional mit dem Umsatz zu, solange keine Übertragungsreaktionen erfolgen.
- Die Auftragung $\ln[M]_0/[M]$ gegen die Zeit entsprechend des Geschwindigkeitsgesetzes $R_p = -d[M]/dt = k_p [P^*][M] = k_{obs}[M]$ ergibt *für lebende Polymerisationen notwendigerweise* eine lineare Beziehung mit einem Anstieg $k_p[P^*]$ für die beobachtete Geschwindigkeitskonstante k_{obs} , solange keine Terminierungsreaktionen auftreten.
- Die Zahl der aktiven Zentren über Zeit und Umsatz muss *bei lebenden Polymerisationen notwendigerweise* konstant bleiben.
- Schreitet eine Polymerisation voran, bis sämtliche Monomerteilchen verbraucht sind, und kann die Polymerisation durch Zugabe von weiteren Monomerteilchen an allen Kettenenden fortgesetzt werden, so liegt *ein hinreichender Beweis für eine lebende Polymerisation* vor.
- Können durch sequenzielle Monomeraddition Blockcopolymere erzeugt werden, so liegt *ein hinreichender Beweis für eine lebende Polymerisation* vor. Man muss sich allerdings in beiden Fällen klar machen, dass ein paar wenige terminierte Ketten, die sich womöglich auch nur um wenige Monomereinheiten in der Kettenlänge unterscheiden, in der GPC und auch durch andere analytische Verfahren sehr schwer fassbar sind.

- Aus der Kombination der linearen Beziehung von $DP_n = ([M]_0[M]_t)/[I]_0$ als hinreichendes Kriterium für fehlende Kettenübertragung, mit $-d[M]/dt = -k_p[P^*][M]_t = -k_p[I]_0[M]_t$, sensibel für Terminierung, folgt eine Auftragung, die nur dann linear sein kann, wenn weder Übertragungs-, noch Terminierungsreaktionen auftreten. Die grafische Darstellung von $\ln(1-DP_n[I]_0/[M]_0)$ gegen die Zeit ergibt eine Gerade, deren Steigung dem Produkt aus Geschwindigkeitskonstante und Initiatorkonzentration entspricht.

Eine Polymerisation kann demnach dann als lebend betrachtet werden kann, wenn mit mindestens einem der oben genannten Kriterien gezeigt werden kann, dass sowohl Übertragungs- als auch Terminierungsreaktionen nicht stattfinden.

Dies trifft für eine Vielzahl von anionischen Polymerisationsmechanismen, von Ringöffnungs- und Metathesepolymerisationen zu. Die meisten kationischen Polymerisationsmechanismen sind nicht lebend, ebenso wie auch die meisten komplex-koordinativen Mechanismen.

Freie radikalische Polymerisationen sind naturgemäß nicht lebend. Unter geeigneten Bedingungen können aber auch hier Terminierungs- und Übertragungsreaktionen weitestgehend unterdrückt werden, so dass von pseudo- oder quasilebenden Polymerisationen gesprochen wird, s. Kap. 2.2.2.

2.2.1.1 Anionische Polymerisation

2.2.1.1.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Der Mechanismus der lebenden anionischen Polymerisation lässt sich, wie bereits oben beschrieben, in Initiierung und Propagierung einteilen. Im Idealfall sind Terminierungs- und Übertragungsreaktionen vernachlässigbar, in der Praxis aber kaum völlig auszuschließen [22]. Ionische Mechanismen führen zumindest zum Ausschluss von Terminierungsreaktionen durch Rekombination. Das Arbeiten mit hochreinen Edukten und Lösungsmitteln unter Zuhilfenahme von Hochvakuumtechnik und Reinstschutzgas ist Minimalbedingung. Besonders empfindliche Synthesen werden in Ganzglasanlagen durchgeführt, die bereits vor Polymerisationsbeginn mit allen notwendigen Ausgangsstoffen bestückt werden und im folgenden nicht mehr geöffnet werden müssen, was den Eintrag von störenden Verunreinigungen nochmals reduziert. Durch den Einsatz von magnetischen Bruchsiegeln (C und E mit zugehörigen Abschmelzstellen J und F, sowie D und G ohne Abschmelzstellen in Abb. 7) können die Reagenzien voneinander getrennt bleiben, bis die Verbindung mechanisch geöffnet und eine Umkondensation bzw. geschicktes Drehen der Apparatur ein Mischen der entsprechenden Substanzen erlaubt. Diese Technik ist experimentell sehr anspruchsvoll und erfordert einiges Geschick im Glasblasen. Nur wenige Arbeitsgruppen [23] nutzen sie.

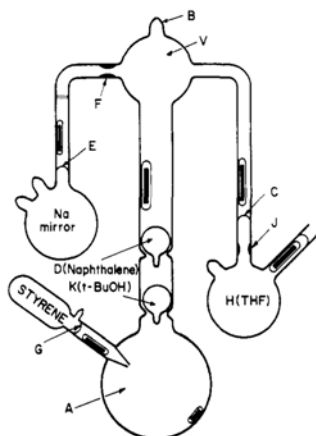


Abbildung 7: Ganzglasapparatur zur Synthese von Homo-Polystyren-Ringstrukturen nach [24], links. A ist Polymerisationsgefäß, B der Anschluss für eine hier nicht dargestellte Pumpvorrichtung, über die Benzol eingebracht wird, und V die abgeschmolzene Verbindung zur Vakuumpumpe. Bruchsiegel C, E, G, leicht zerbrechbare Glasampullen D und Abschmelzstellen F und J. Fotografie einer aufwändigen Ganzglasanlage nach Avgeropoulos [25], rechts.

Oft wird daher auf die Sprizentechnik zurückgegriffen. Durch geeignete Wahl der Hahnleiste lassen sich über diese Lösungsmittel in die entsprechenden Kolben einkondensieren. Weitere Reagenzien werden über Septen mittels Glasspritzen und Edelstahlkanülen eingebracht, siehe Kap. 4, Experimenteller Teil. Naturgemäß ist der Eintrag von Verunreinigungen bei dieser Methode größer.

Um die Elementarschritte der Polymerisation verstehen zu können, muss man sich zunächst klarmachen, dass Ionen in einem Lösungsmittel prinzipiell in verschiedenen Zuständen vorliegen können. Entsprechend des Solvationsvermögens des Lösungsmittels für das entsprechende Ionenpaar in Abhängigkeit von Größe und Ladung liegen diese vorwiegend als Kontaktionenpaar, als solvatisiertes Ionenpaar oder als freie Ionen vor. Winstein formulierte das entsprechende Gleichgewicht bzw. das Spektrum der vorliegenden Spezies 1954 in Ref. [26], vgl. Abb. 8. Generell kann man sagen, dass polare Reaktionsmedien dissoziierte Ionen begünstigen, während unpolare Lösungsmittel das Gleichgewicht in Richtung Kontaktionenpaar verschieben. Desweiteren wird die Lage des Gleichgewichtes durch Zugabe von Salzen oder anderen Ionenkomplexierenden Substanzen beeinflusst.

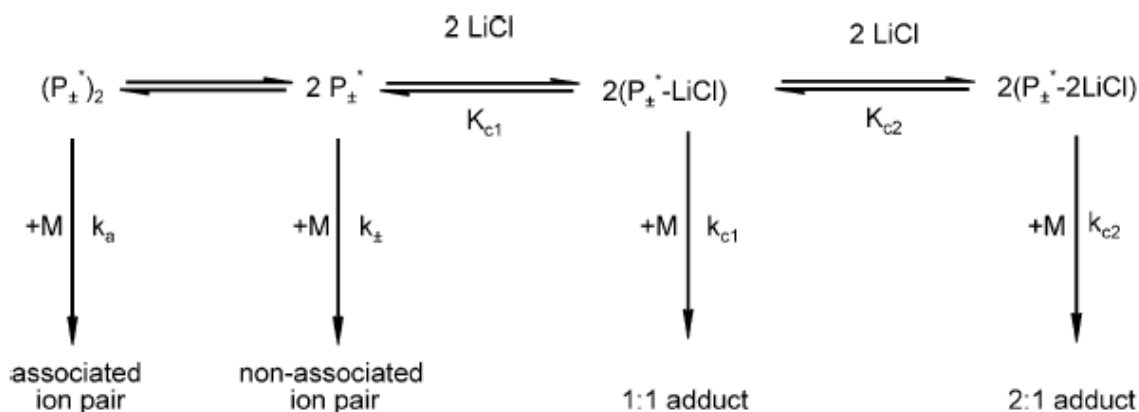


Abbildung 8: Gleichgewicht der Ionenpaare und -addukte in Gegenwart von LiCl, aus Ref. [27].

Im ersten Schritt der Initiierung reagiert eine starke Base, beispielsweise sec-Butyllithium (s-BuLi), ein Alkalimetallalkoholat oder ein Grignardreagenz mit dem ersten Monomeren und gibt das aktive Zentrum, ein Carbanion, an dieses weiter.

Um den lebenden Charakter der Polymerisation beizubehalten, muss die Initiierung schnell erfolgen. Die Stärke der initiierenden Base muss daher der Reaktivität des Monomeren angepasst werden und das resultierende Monomeranion darf nicht reaktiver sein als das ursprüngliche Anion. Auch die Basenstärke unterliegt naturgemäß dem Einfluss der Solvathülle. Dissoziierte, freie Carbanionen zeigen die höchsten, Kontaktionenpaare schwache Reaktivitäten gegenüber Monomeren.

Obwohl es über keinerlei stabilisierende Substituenten verfügt, ist das einfachste Monomer, welches nach dem Mechanismus der anionischen Polymerisation polymerisiert werden kann, das Ethylen. Bergbreiter et al. beschrieben 1989 eine Reihe verschiedener endfunktionalisierter Polyethylene, welche durch Initiierung von n-BuLi in Gegenwart des komplexierenden Agens N, N, N', N'-Tetramethylethyldiamin in Heptan bei 2 bar und Raumtemperatur erhalten wurden [28]. Substituenten, die in der Lage sind, die negative Ladung, die während der Polymerisation am β -Kohlenstoff auftritt, zu stabilisieren, erhöhen die Reaktivität des Monomeren. Substituenten, die das Carbanion nicht zu stabilisieren vermögen, führen zu verringerten Monomerreaktivitäten. Prinzipiell können neben dem Ethylen viele weitere Vinylmonomere, zu denen auch Styren- und Vinylpyridinderivate zählen, substituierte Butadiene, Alkyl(meth)acrylate und schließlich heterozyklische Verbindungen wie Ethylenoxid, ϵ -Caprolacton oder zyklische Siloxane polymerisiert werden, solange keine sauren Wasserstoffatome oder andere abspaltbare Gruppen vorhanden sind, die die lebende Kette terminieren können. Die Schutzgruppenchemie bietet jedoch in solchen Fällen oft Möglichkeiten, das gewünschte Zielprodukt zu erzeugen.

Die Reaktivität der Monomere spielt nicht nur in Bezug auf die Initiatorwahl eine wichtige Rolle. Vor allem dann, wenn es um die sequenzielle Polymerisation von Monomeren zur Darstellung von Blockstrukturen geht, ist die Reihenfolge der Monomere wichtig. Wie bereits weiter oben beschrieben, muss die Initiatorreaktivität der Reaktivität des Monomeren angepasst sein, zu starke Initiatoren können zu Nebenreaktionen führen, zu schwache Initiatoren zu einer verlangsamten Initiierung. Der selbe Zusammenhang gilt selbstverständlich auch für jedes weitere Monomer, das mit dem lebenden Kettenende des vorhergehenden Blockes zur Polymerisation angeregt werden soll. Aus diesem Grund führt die einfache sequenzielle Polymerisation von Styren und MMA nur in dieser Reihenfolge zu Blockcopolymeren, während die umgekehrte Reihenfolge bestenfalls eine uneinheitliche Mischung von Homo- und Copolymeren hervorbringen kann. Die Einschätzung von Monomerreaktivitäten kann über tabellierte pK_a -Werte, wie in Tab. 1 zusammengestellt, erfolgen.

Tatsächlich gilt im allgemeinen die Reihenfolge [32]:

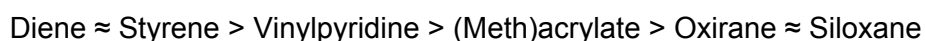


Tabelle 1: Säurestärken im Gleichgewicht, in DMSO, (a) nach [29], (b) nach [30], verändert übernommen aus [5], (c) nach [31].

Monomere	Propagierende Spezies	Entsprechende Säure	pK _a
Ethylene	---CH_2^\ominus	CH ₄	56 ^(a)
Butadiene	$\begin{array}{c} \text{---CH}^\ominus \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	44 ^(a)
Styrene	$\begin{array}{c} \text{---CH}^\ominus \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	43 ^(a)
Acrylnitrile	$\begin{array}{c} \text{---CH}^\ominus \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	31 ^(a)
Alkylmethacrylate	$\begin{array}{c} \\ \text{---C}^\ominus \\ \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{COOAlkyl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{COOEt} \end{array}$	30 – 31 ^(b)
Oxirane	$\text{---CH}_2\text{---O}^\ominus$	CH ₃ OH	29 ^(b)
Siloxane	$\begin{array}{c} \\ \text{---Si---O}^\ominus \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{---Si---O}^\ominus \\ \end{array}$	10 – 11 ^(c)
Lactone	$\text{---CH}_2\text{---C}(=\text{O})\text{---O}^\ominus$	$\text{CH}_3\text{---C}(=\text{O})\text{---OH}$	12 ^(a)

Vor einigen Jahren legten Zundel et al. eine Arbeit zu sogenannten „Reaktivitätsboostern“ für Polyanionen [33] vor, nach der es ihnen gelang, Kaliumtrimethylsilanolat als Polysiloxan-Modellverbindung sowie lebende Kettenenden des PEO gemäß Abb. 9 mit zyklischen Disilaverbindungen umzusetzen und das weiche Oxyanion in ein wesentlich reaktiveres Silylanion zu überführen, welches die Polymerisation von MMA und Styren initiieren konnte. Die Initiierungseffizienz lag allerdings nur bei 30 – 60 % und die erhaltenen Diblockcopolymere wiesen breite Molmassenverteilungen von ~ 1,5 auf.

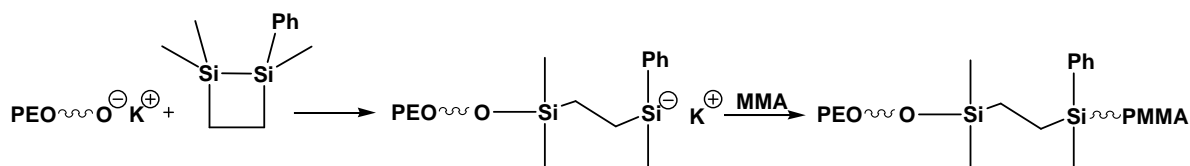


Abbildung 9: Nukleophileanpassung von Oxyanionen durch "Reaktivitätsbooster" nach Zundel et al. [33].

2.2.1.1.2 Anionische Polymerisation von Methacrylaten

In Bezug auf die anionische Polymerisation stellen Acrylate und Methacrylate eine besondere Herausforderung dar, da ihre Reaktivität gemäß Abb. 10 durch die Existenz einer elektronenziehenden Estergruppe in direkter Nachbarschaft zum eigentlichen Propagationszentrum beeinflusst wird und neben der gewünschten Michael-Addition eine Reihe von Nebenreaktionen provoziert [34].

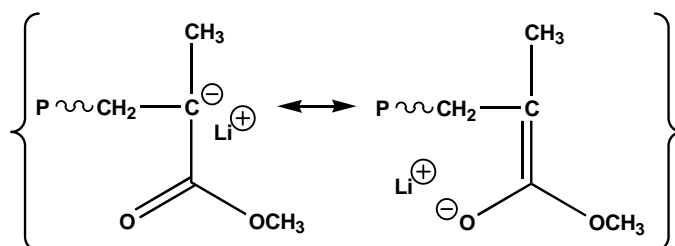


Abbildung 10: Resonanzstabilisierung des Methacrylat-Anions.

Zunächst kann bereits im Initiierungsschritt eine Base mit entsprechender Härte neben der Acrylat- auch die Carbonyl-Doppelbindung angreifen und somit zum einen durch Initiatorverbrauch die Effizienz herabsetzen, zum anderen Monomer umsetzen, welches im folgenden in falscher Form oder gar nicht für die Polymerisation zur Verfügung steht, s. Abb. 11. Je kleiner der Alkylseitenrest des (Meth)acrylates, desto wahrscheinlicher ist diese Reaktion. Durch den Einsatz weicherer und sterisch anspruchsvoller Basen, z. B. 3-Methyl-1,1-diphenylpentyllithium aus der Reaktion von *s*-BuLi mit 1,1-Diphenylethylen, kann diese Nebenreaktion gut kontrolliert werden.

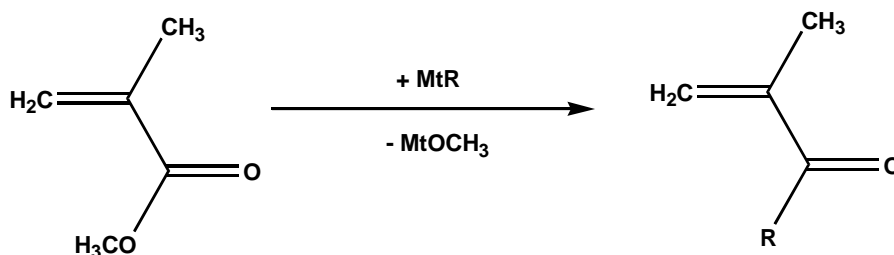


Abbildung 11: Verbrauch des Initiators durch Austauschreaktion.

Die entsprechenden Reaktionen des Polyanions mit der Carbonyl-Doppelbindung eines Monomers, ebenso wie mit einer Carbonyl-Doppelbindung eines Polymers, die zur Methacryloyl-Funktionalisierung der Kette bzw. zu Verzweigungen, s. Abb. 12, und somit zur Terminierung der lebenden Kette führen würden, können in der Praxis nicht beobachtet werden. Die Reaktion, die experimentell nachgewiesen wurde und insbesondere bei hohen Temperaturen und in unpolaren Lösungsmitteln zu einer hohen Zahl von Nebenprodukten führen kann, ist das in Abb. 13 dargestellte Backbiting, bei dem das aktive Kettenende einer Kette die vorletzte Carbonylgruppe derselben Kette angreift und unter Ausbildung eines sechsgliedrigen Ringes das Kettenwachstum terminiert [35].

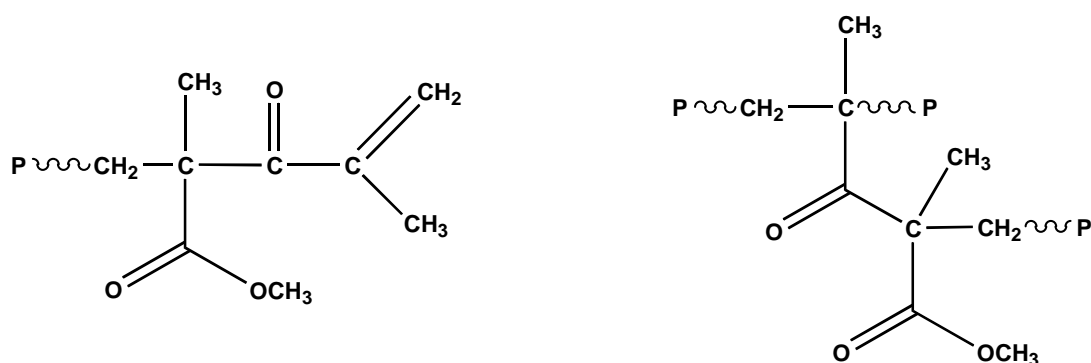


Abbildung 12: Methacryloyl-terminierte Polymerkette, links, und verzweigte Kettenstruktur durch Polymer-Terminierung, rechts.

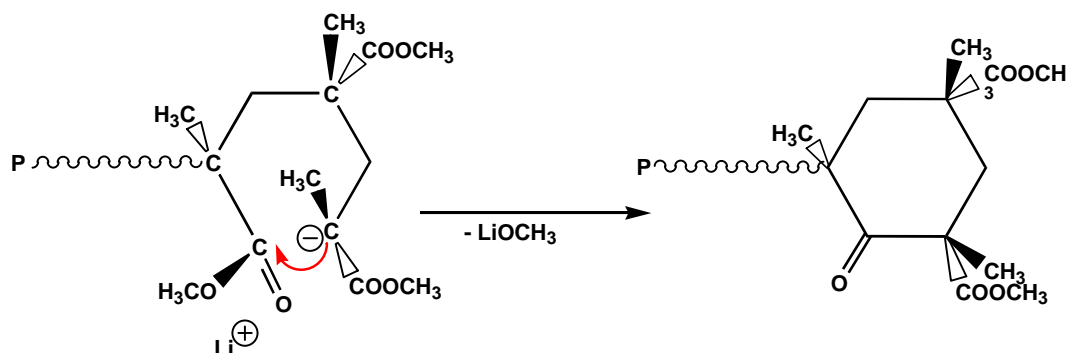


Abbildung 13: Terminierung durch Backbiting.

Durch den Einsatz von Additiven, die initiiierende und propagierende Spezies durch Komplexierung stabilisieren, können Nebenreaktionen ebenfalls zurückgedrängt werden. Typische Additive stellen Lithiumchlorid [36] und Lithiumalkoholate dar [37]. Chelatliganden wie tertiäre Amine oder Kronenether können das wachsende Kettenende in unpolaren Lösungsmitteln abschirmen, um Nebenreaktionen zurückzudrängen [38]. Hatada und Mitarbeiter konnten den Einfluss von Lösungsmittel, Initiatorsystem und Polymerisationstemperatur auf die Taktizität von Alkylmethacrylat-Polymeren zeigen [39].

Substituierte 1,1-Diphenylethylene

Das 1,1-Diphenylethylen (DPE) wird bei der anionischen Polymerisation von Methacrylaten verwendet, um die Basenstärke der initiiierenden Spezies der Reaktivität des Monomeren anzupassen. Erste Arbeiten hierzu gehen auf Stadler zurück [40]. Setzt

man geschickt substituierte Diphenylethylene ein, lassen sich auf molekularer Ebene ganz neue Strukturen erzielen [41].

Unsubstituiertes DPE weist eine Kohlenstoff-Doppelbindung auf, die es einer Base ermöglicht, am β -Kohlenstoff anzugreifen und ein stark resonanzstabilisiertes Carbanion am α -Kohlenstoff auszubilden. Aus sterischen Gründen erfolgt keine Homopolymerisation. Gelingt es, eine solche funktionelle Gruppe in eine Polymerkette einzubauen, so steht diese für eine erneute Aktivierung durch s -BuLi zur Verfügung. Der Einbau gelingt sehr leicht, wenn das DPE-Molekül mit einer funktionellen Gruppe ausgestattet wird, die in der Lage ist, das lebende Polyalkylmethacrylat-Anion zu terminieren.

Einige Beispiele für den geschickten Einsatz solcher multifunktionaler DPEs sind die in Abb. 14 dargestellten Routen zur Darstellungen von Sternblockcopolymeren [42] und Heteroarmsternen [43]. In Abb. 15 ist die Synthese von Kammstrukturen [44] über die DPE-Chemie wiedergegeben. Auch dendritische Strukturen [45] sind über diesen Weg sehr leicht zugänglich. Aus der Kombination verschiedener funktioneller Gruppen in einem einzigen Molekül, die ein (zwei, drei, viele) Kettenende(n) irreversibel terminieren und für die Reinitiiierung der Polymerisation eines weiteren Monomeren zur Verfügung stehen, ergeben sich zahllose Variationsmöglichkeiten, die der Kreativität des organischen Chemikers freien Raum lassen.

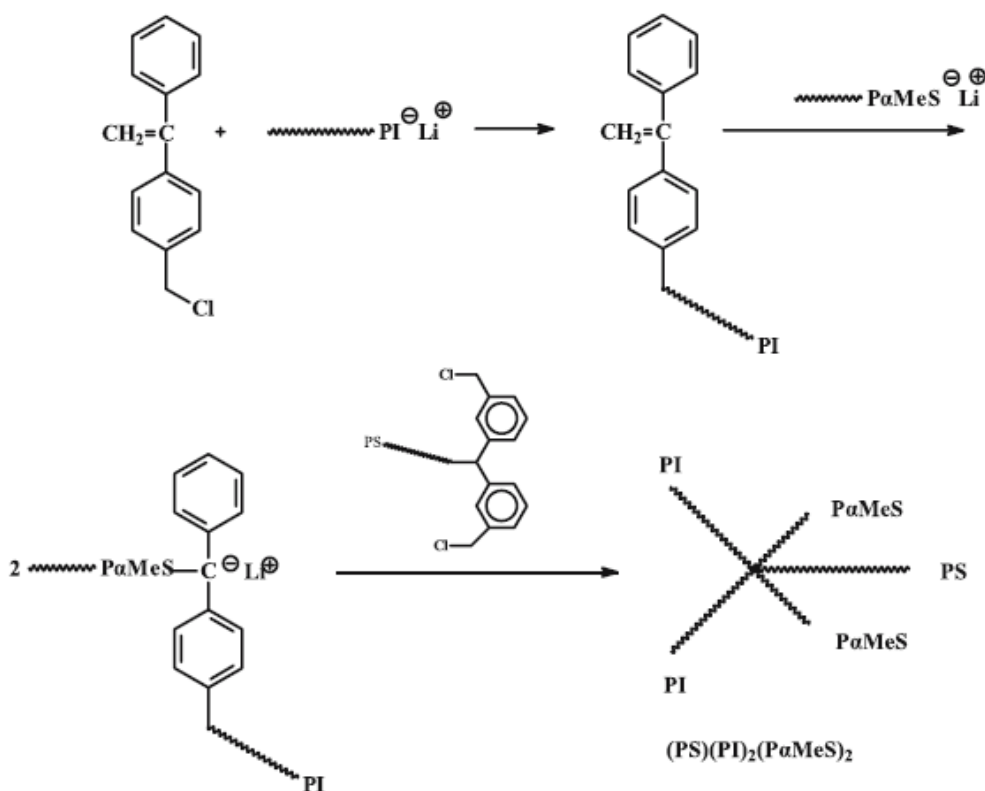


Abbildung 14: Terminierung von lebenden Polyisoprenketten mit Chlormethylen-DPE, Reinitiiierung der DPE-Doppelbindung durch lebende Poly(α -Methylstyren)ketten und Kupplung zweier lebender PI-b-P α MeS durch bis(Chlormethylen)-DPE-Polystyren führt zu Heteroarmsternen [43].

Ebenfalls erwähnt seien an dieser Stelle Phenylethenylfunktionalisierte DPEs, welche die Möglichkeit zu einer di- und trifunktionellen Initiierung bieten. Die Bildung der verschiedenen Anionen mit einfacher, zweifacher oder dreifacher negativer Ladung ist allerdings durch verschiedene Geschwindigkeitskonstanten gekennzeichnet, so dass die

Kontrolle über das Wachstum verschiedener Arme bei dieser Variante eher begrenzt ist [46] und sich die Möglichkeit einer kontrollierten, divergenten Synthese von dendritischen Strukturen über die DPE-Route aus diesem Grund nicht anbietet.

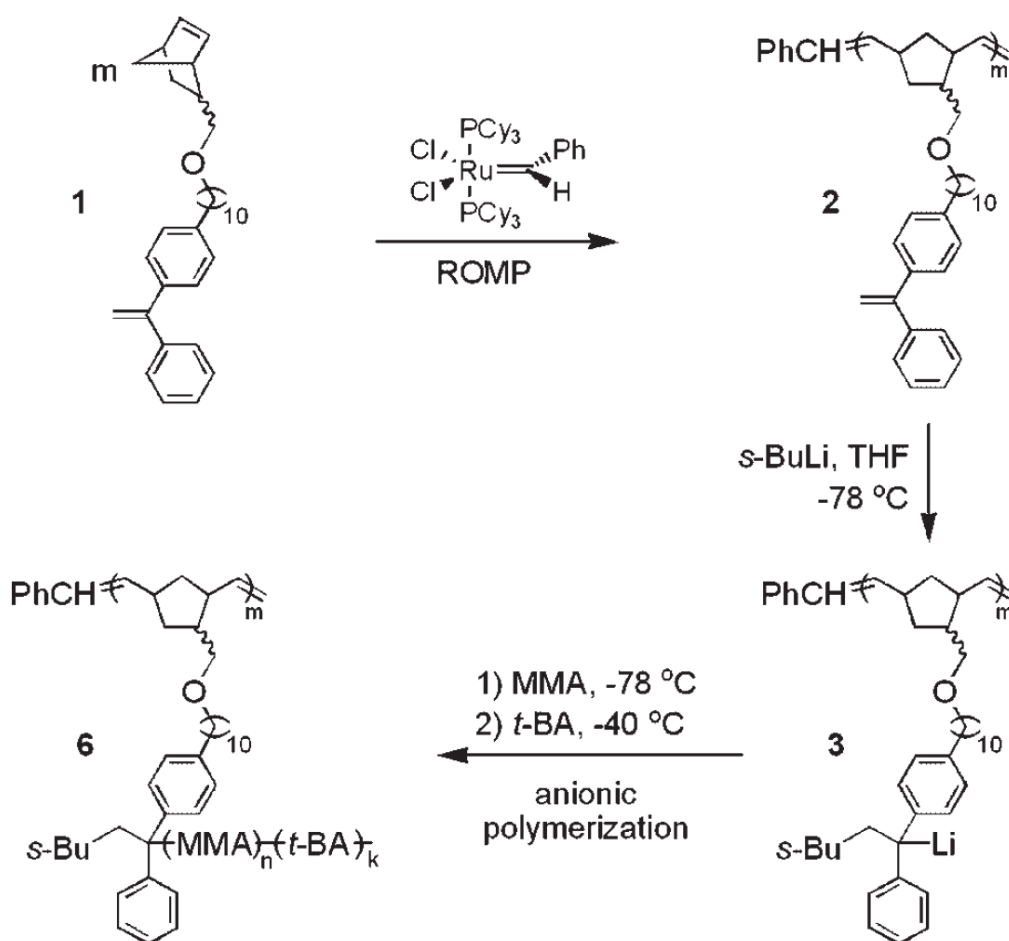


Abbildung 15: Durch ringöffnende Metathesepolymerisation von norbornylfunktionalisiertem DPE erhielten Cheng und Mitarbeiter einen multifunktionalisierten Makroinitiator für die anionische Polymerisation von MMA und schließlich *tert*-Butylacrylat, so dass Kammstrukturen von PMMA-*b*-PtBA auf einem Polynorbornenrückgrat mit sehr hoher Graftdichte, nämlich an jeder Norbornyleinheit, erzeugt werden konnten [44].

2.2.1.1.3 Anionische Polymerisation von Ethylenoxid

Flory veröffentlichte im Jahr 1940 in [47] Untersuchungen zur Molmassenverteilung von Ethylenoxiden (mittels Fraktionierung und Ultrazentrifugation) bzw. theoretische Betrachtungen hierzu. Zu diesem Zeitpunkt war bereits seit knapp 80 Jahren bekannt, wie man sukzessive Ethylenglycol an Alkalimetallalkoholate, Glycole etc. addiert [48]. Flory erkannte, dass es sich im Unterschied zu den bekannten Polykondensationsreaktionen um Reaktionen handelt, bei denen die Ketten sequenziell durch die Addition eines Monomeren gebildet werden, dass jeder Additionsschritt derselben Reaktionskinetik unterliegt, und dass Polymere mit einer engen Molmassenverteilung, die durch eine Poisson-Verteilung beschrieben werden kann, durch solche Polymerisationen erhalten werden können, in denen die Zahl der Moleküle, die eine zur Propagation befähigte funktionelle Gruppe tragen, über die gesamte Reaktionszeit konstant bleibt.

Mittlerweile ist bekannt, dass durch Übertragungsreaktionen die Zahl der aktiven Kettenenden nicht verändert wird. Im Grunde beschreibt Flory aber zum ersten Mal die

Anforderungen an eine lebende Polymerisation und die Konsequenzen, die sich daraus für die Molmassenverteilung des Produktes ergeben.

Prinzipiell können zyklische Ether nach anionischem, kationischem, radikalischem oder nach komplexkoordinativem Mechanismus polymerisiert werden. Dabei erfährt die ringöffnende Polymerisation insbesondere von kleinen Ringen Antrieb durch den Wegfall von Ringspannungen, besonders hoch in dreigliedrigen Ringen (58,6 kJ/mol für Ethylenoxid nach Ref. [49]).

In anionischen Ringöffnungspolymerisationen zyklischer Ether erfolgt der Angriff eines Nukleophils an einem aktivierten Kohlenstoffatom, im Falle des Ethylenoxides an einer der beiden gleichwertigen Methylengruppen, welche unter Ausbildung einer relativ stabilen Alkoholatgruppe der Ringspannung ausweichen und bei geeigneten Reaktionsbedingungen selbst den nukleophilen Angriff auf die folgende Monomereinheit starten. Lithiumalkoxide sind hierzu generell nicht in der Lage, so dass bei anionischer Polymerisation von Ethylenoxid üblicherweise auf Initiatoren mit Natrium oder Kalium als Gegenion, wie Fluorenylnatrium [50] oder Diphenylmethylkalium [51] zurückgegriffen wird.

2.2.1.2 Funktionelle Gruppen und anionische Polymerisation

Grundsätzlich kann in der anionischen Polymerisation jede Art von funktioneller Gruppe eingesetzt werden, die das Auftreten von Übertragungs- und Terminierungsreaktionen nicht begünstigt, solange das Kettenwachstum noch nicht abgeschlossen ist. Ist das Kettenwachstum abgeschlossen, so können Terminierungsreaktionen gezielt eingesetzt werden, um funktionelle Gruppen am Kettenende zu erzeugen [52].

Die übliche Terminierungsreaktion ohne Erzeugung einer funktionellen Endgruppe ist die Zugabe von Methanol zu den lebenden Polyanionen [46]. Das Kettenende wird dann unmittelbar durch ein Proton verkappt. Setzt man Ethylenoxid molar bezogen auf die Anzahl der zu terminierenden Ketten zu und terminiert anschließend mit Methanol, so erhält man eine terminale Hydroxylfunktion [53]. Auf dieselbe Weise kann man mit Kohlendioxid Carbonsäureendgruppen [54], durch Zugabe von 1,3-Propansulton sulfonterminierte Ketten [55] oder mit Methoxyamin/Methylithium aminterminierte Ketten [56] erzeugen.

Natürlich ist auch an dieser Stelle immer die Vergleichbarkeit der Basenstärken zu beachten. Polystyren kann daher mit Ethylenoxid terminiert werden, mit PMMA gelingt dies nicht. Übliche Endcapper sind auch organische Halogenide [56], vorwiegend Bromide [58], oder Halogensilane [59], welche als starke Elektrophile in der Lage sind, das Kettenende irreversibel zu terminieren. Werden mehr als ein lebendes Kettenende gleichzeitig durch dasselbe Molekül terminiert, resultieren Kupplungsprodukte. Durch Stöchiometriekontrolle können Kupplungsprodukte bevorzugt oder zurückgedrängt werden [60]. Durch geeignete Wahl der chemischen Struktur eines Endcappers können weitere funktionelle Gruppen eingeführt werden [61].

Ohne Terminierung der kinetische Kette sind nur solche funktionellen Gruppen verwendbar, die nicht in der Lage sind, mit den Initiator- oder Polymeranionen zu reagieren, d. h. saure Protonen müssen natürlich ausgeschlossen werden oder durch entsprechende Derivatisierung in geschützte Gruppen überführt werden, die die Polymerisation nicht beeinflussen. Am Kettenanfang können funktionelle Gruppen durch das Verwenden eines funktionellen Initiators wie z. B. Allyllithium [62], Ethyl-3-lithiopropyl(acetaldehydacetat) [63] oder Dimethylaminopropyllithium [64] erzeugt werden.

Will man mehr als zwei funktionelle Gruppen in einer linearen Polymerkette unterbringen, gibt es prinzipiell mindestens drei synthetische Wege zu diesem Zielprodukt:

1. Es können kurze Teilstücke mit funktionellen Gruppen an beiden Kettenenden erzeugt werden, die durch eine Kupplungsreaktion so aneinander gebunden werden, dass eine funktionelle Gruppe am Verknüpfungspunkt übrig bleibt. Diese Variante ist allerdings gerade für Blockcopolymere oft schwierig und in schlechten Ausbeuten umzusetzen. Ein Vorschlag für eine Synthese funktionalisierter Polymere über eine Kupplungsreaktion ist in Abb. 16 dargestellt.

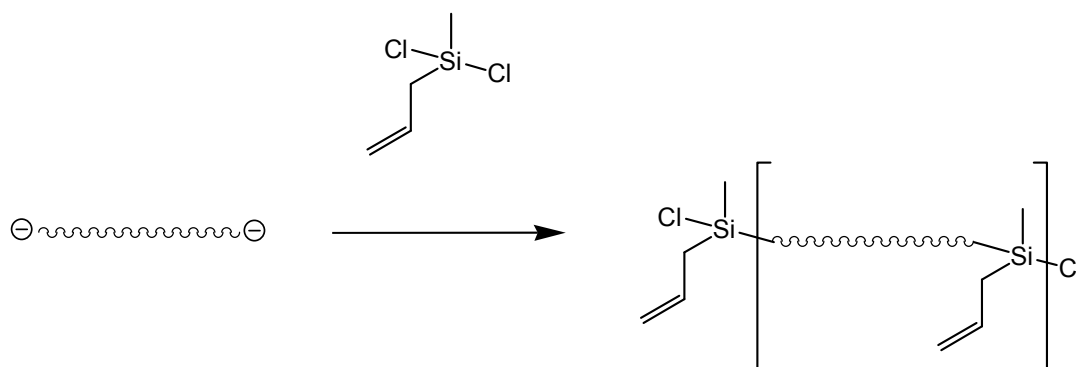


Abbildung 16: Vorschlag zur Erzeugung von funktionellen Gruppen innerhalb der Polymerkette.

2. Wachsende Polyanion-Ketten können so terminiert werden, dass zum einen eine geeignete funktionelle Gruppe erzeugt wird, zum anderen aber eine Reinitiiierung des Kettenendes durch eine geeignete Base erfolgen kann. Hierfür stehen, insbesondere für die Polyalkylmethacrylsynthese, eine ganze Reihe unterschiedlicher 1,1-Diphenylethylenderivate, teilweise kommerziell, zu Verfügung [41]. Diese Variante kann, wie in Abb. 17 angedeutet, experimentell allerdings sehr aufwändig sein und hat demzufolge nur dann Sinn, wenn der Reinitiiierungsschritt tatsächlich vollständig verläuft, was für die dargestellte Reaktion noch nachzuweisen bleibt.
3. Funktionelle Monomere können polymerisiert oder mit nichtfunktionellen Monomeren copolymerisiert werden. Die anionische Polymerisation ist zwar in hohem Maße empfindlich gegenüber polaren funktionellen Gruppen, es gibt aber zum einen Arbeiten zur anionischen Polymerisation silylgeschützter funktioneller Monomere, die wie in Abb. 18 dargestellt nach einem lebenden Mechanismus durch basische Initiatoren polymerisiert werden können [65], zum anderen lässt sich das Monomer Allylmethacrylat sehr gut unter exakt denselben Bedingungen polymerisieren, die auch für die Polymerisation anderer Alkylmethacrylate oft verwendet werden [66]. Die Polymerisation verliert ihren lebenden Charakter nicht, und sie erfolgt ausschließlich an der Methacrylat-Doppelbindung. Die allylische Doppelbindung bleibt erhalten und steht für weitere polymeranaloge Reaktionen entsprechend der bereits oben beschriebenen Umsetzungen zur Verfügung. Zudem kann sie thermisch oder photochemisch zur Polymerisation, sprich zu Vernetzungsreaktionen (ohne Beteiligung einer anorganischen Komponente), angeregt werden. Dies hat nicht unmittelbar mit der Zielstellung zu tun, könnte aber ebenfalls zu sehr interessanten nanostrukturierten Materialien führen, in denen eine der Blockcopolymerphasen löslich bleibt und die andere mit sich selbst vernetzt oder zwei lösliche Phasen durch eine dünne vernetzte Grenzschicht voneinander getrennt vorliegen.

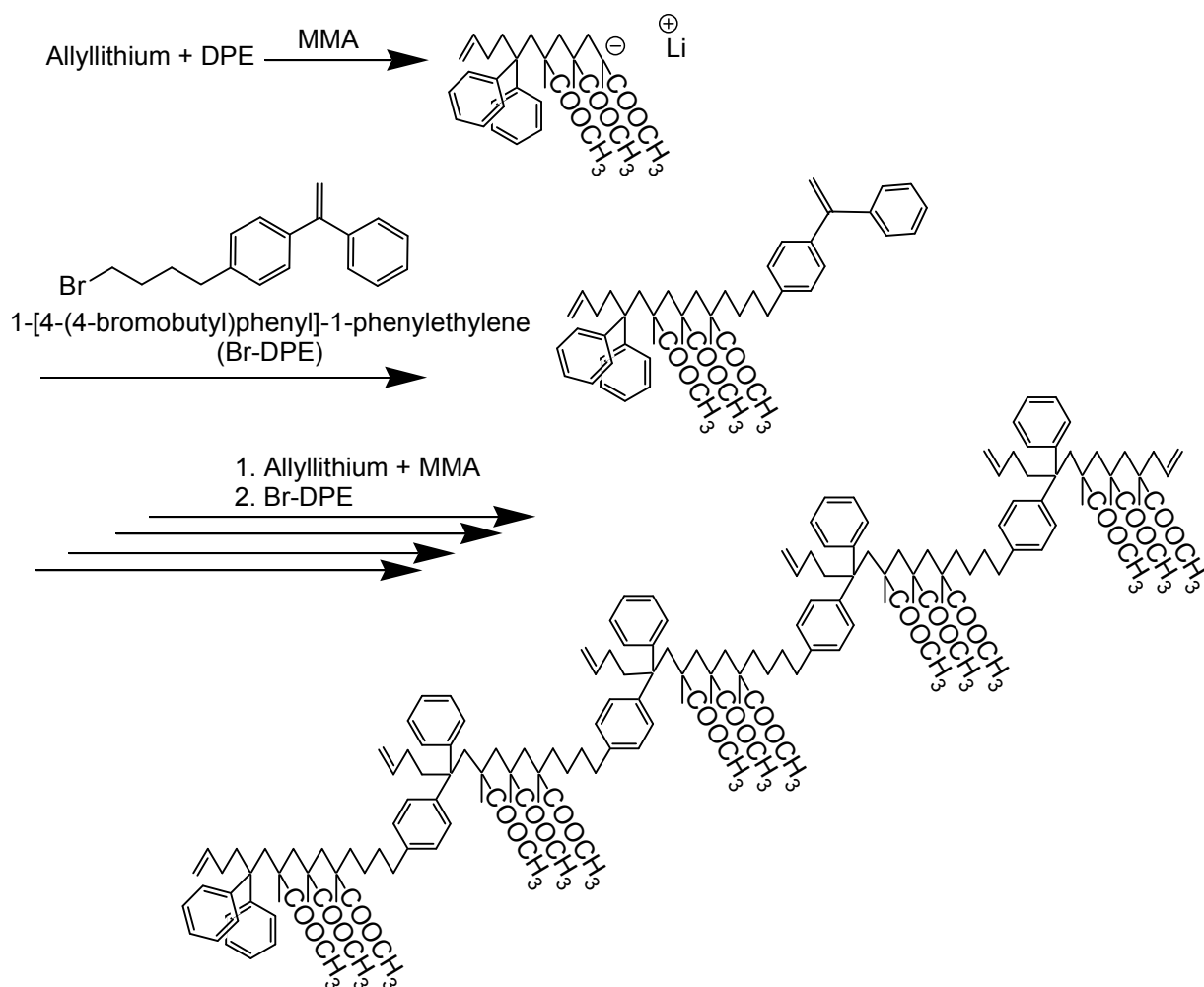


Abbildung 17: Vorschlag für die Synthese von multifunktionalisiertem PMMA durch wiederholte Terminierung und Reinitiiierung der lebenden Polyanionkette mit einem DPE-Derivat.

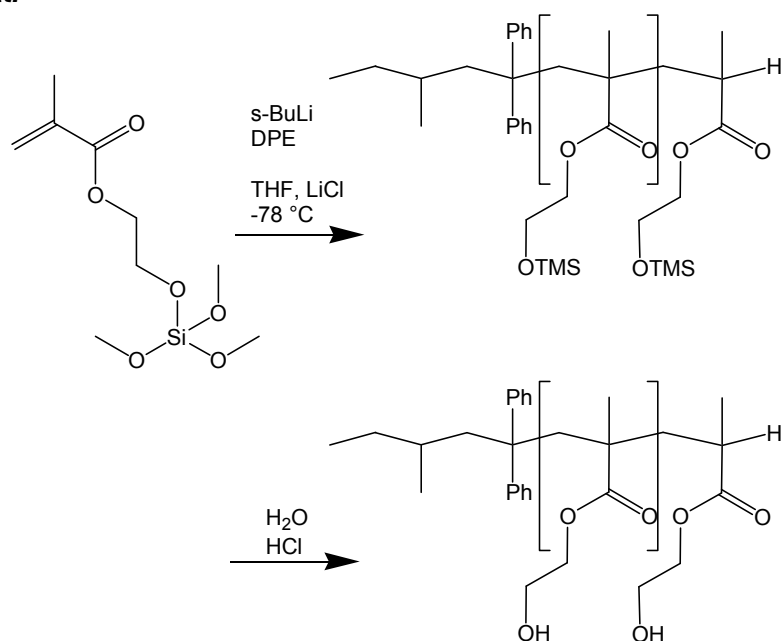


Abbildung 18: Anionische Polymerisation von TMS-geschütztem Hydroxyethylmethacrylat und Entschützung durch Fällung in mit Salzsäure versetztem Wasser, nach Ref. [65].

2.2.2 Kontrollierte radikalische Polymerisation

Die kontrollierten radikalischen Polymerisationsmechanismen erfuhren im vergangenen Jahrzehnt mit der Weiterentwicklung der Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) ein stetig wachsendes Interesse und wurden vielleicht aus diesem Grund im Rahmen einer IUPAC-Empfehlung explizit in den Kreis der lebenden Polymerisationen aufgenommen. Im Unterschied zu den bisher als lebend betrachteten Reaktionen erfolgen in allen bekannten Mechanismen Terminierungsreaktionen, die, weil sie reversibel sind, gezielt für die Kontrolle über das Kettenwachstum genutzt werden können.

Es gibt drei bedeutende Varianten der kontrollierten radikalischen Polymerisation, erstens RAFT (radical addition fragmentation transfer), zweitens NMP (nitroxide mediated polymerisation) und drittens die bereits erwähnte ATRP. Da in der vorliegenden Arbeit nur die ATRP Anwendung fand, wird auf die Mechanismen von RAFT und NMP nur am Rande eingegangen.

Im wesentlichen beruhen alle drei genannten Varianten auf dem Prinzip, die Zahl der aktiven Radikalzentren soweit zu reduzieren, dass Terminierungs- und Übertragungsreaktionen unwahrscheinlich werden.

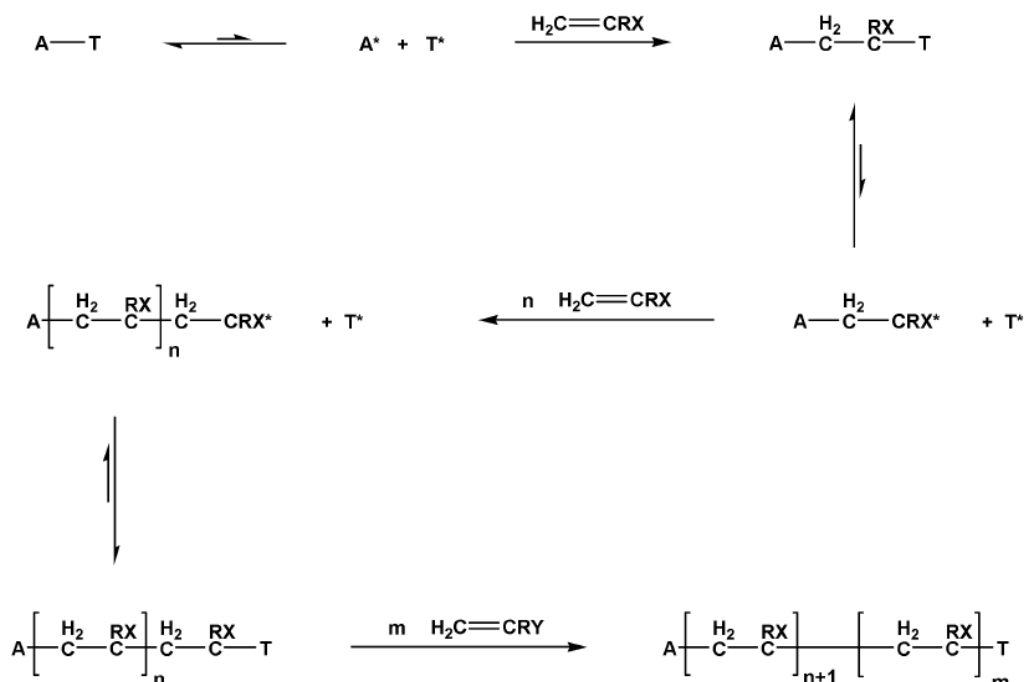


Abbildung 19: Allgemeines Schema des Mechanismus der kontrollierten radikalischen Polymerisation aus [67].

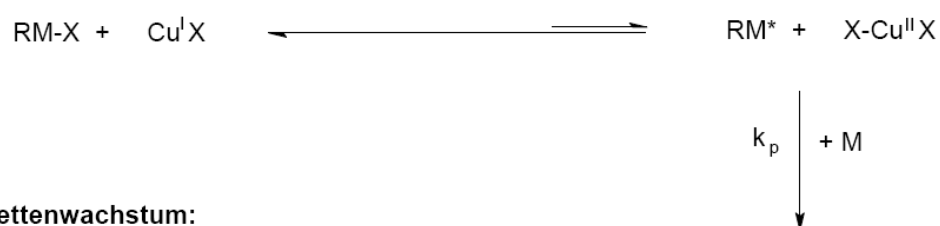
Der Mechanismus der ATRP geht zurück auf den erstmals von Curran beschriebenen Mechanismus der übergangsmetallkatalysierten Atom Transfer Radical Addition (ATRA) [68], aus dem unabhängig voneinander Kato die ATRP von MMA mit $\text{RuCl}_2(\text{PPH}_3)_3$ [69] und Wang die ATRP von Styren mit CuCl und 2,2'-Bipyridyl [70] entwickeln konnten. Mittlerweile arbeiten vor allem Matyjaszewski [71], Sawamoto [72] und Percec [73] sehr erfolgreich auf diesem Gebiet.

Grundlage für den Mechanismus der ATRP ist die Redoxreaktion eines Übergangsmetalls mit einem spezifischen Gleichgewicht zwischen oxidiert und reduzierter Form. Dieses Gleichgewicht kann durch Wahl der Reaktionsbedingungen, insbesondere die Wahl von Gegenionen und komplexierenden Liganden, beeinflusst werden und übt wesentlichen Einfluss aus auf die Lage des Gleichgewichts von aktiven und reversibel inaktivierten

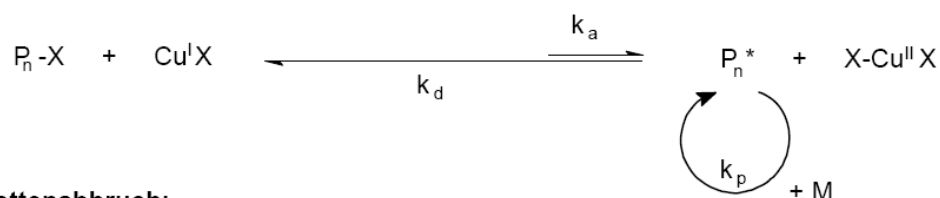
Kettenenden, die auch als schlafende Kettenenden oder dormant species bezeichnet werden [74].

Die Initiierung erfolgt in der Regel durch eine Halogenverbindung, die dem zu polymerisierenden Monomer in seiner Struktur ähnlich ist, z. B. das 1-Phenylethylbromid für die Polymerisation von Styren, oder ein α -Bromisobuttersäureester im Falle eines Methacrylates. Durch homolytische Bindungsspaltung der Kohlenstoff-Halogenbindung bei gleichzeitiger Oxidation des Metallsalzes durch reversible Aufnahme des Halogenradikals wird ein Initiatorradikal erzeugt, welches sukzessive Monomermoleküle addiert. Die Initiierung muss schnell und quantitativ erfolgen, um die Kontrolle über das Kettenwachstum zu erhalten. Initiatoren, die in ihrer chemischen Struktur Ähnlichkeit zur chemischen Struktur der reversibel terminierten Polymerkette aufweisen, zeigen ähnliche Monomeradditionsgeschwindigkeiten wie diese, d. h. Kettenstart und Kettenwachstum verlaufen etwa gleich schnell.

Initiierung:



Kettenwachstum:



Kettenabbruch:



Abbildung 20: Mechanismus der kupfer(I)katalysierten Polymerisation [75].

Die Bildung eines Initiatorradikals durch Übertragung eines Halogenatoms an einen Übergangsmetallkomplex in einem vorgelagerten Gleichgewicht führt zur Bildung einer sehr geringen Menge aktiver Radikale, da das Gleichgewicht weit in Richtung der reduzierten Form des Übergangsmetallkomplexes, im Beispiel des Kupfers zu Cu(I) verschoben ist und aktive Radikale sehr schnell durch Halogenabstraktion in ihre schlafende Form überführt werden. Weil die Konzentration der aktiven Radikale auf diese Weise sehr gering gehalten werden kann, sinkt die Wahrscheinlichkeit von Abbruch und Übertragungsreaktionen deutlich. Kettenwachstum erfolgt dann, wenn die reversible Bindung zwischen Halogenatom und wachstumsfähiger, aber schlafender Kette erneut durch den Übergangsmetallkomplex aufgebrochen wird. Es entsteht ein Radikal, das weitere Monomereinheiten anlagern kann und schließlich wieder in seine inaktive Form

überführt wird. Kettenabbruch erfolgt, wie in konventionellen radikalischen Polymerisationen, durch Rekombination oder Disproportionierung.

Das Geschwindigkeitsgesetz der ATRP lässt sich folgendermaßen formulieren:

$$R_p = k_p[M][I]_0 \frac{k_a[Cu^I X]}{k_d[X - Cu^{II} X]} \quad \text{Gleichung 2}$$

Bei Abwesenheit von Abbruch- und Übertragungsreaktionen ist die Konzentration der freien Radikale konstant und wird durch die Gleichgewichtskonzentration von $[Cu(I)]/[Cu(II)]$ bestimmt.

Das Auftreten von Abbruchreaktionen kann jedoch nicht vollständig zurückgedrängt werden. Über die gesamte Polymerisationszeit hinweg werden wachsende Polymerketten durch Rekombination oder Disproportionierung irreversibel terminiert, was gleichzeitig dazu führt, dass durch den im gleichen Maße gebildeten oxidierten Übergangsmetallkomplex das Gleichgewicht immer weiter in Richtung schlafender Spezies verschoben wird. Dieses Phänomen wird als *persistent radical effect* (PRE) [76] bezeichnet. Am Beispiel der kupferkatalysierten ATRP lassen sich die Konsequenzen verdeutlichen:

Ist die Ausgangskonzentration von Cu(II) zu klein, um eine schnelle Deaktivierung der aktiven Kettenenden zu ermöglichen, treten zu Beginn der Polymerisation verstärkt Kupplungsreaktionen niedermolekularer Radikale auf, die zu einem Anstieg der Cu(II)-Konzentration führen. Mit jeder Terminierungsreaktion werden zwei weitere Äquivalente Cu(II) erzeugt, bis die Konzentration von Cu(II) groß genug und damit die Radikalkonzentration klein genug ist, um den Ablauf einer kontrollierten radikalischen Polymerisation zu gewährleisten. Durch Zugabe von Cu(II) zu Beginn der Polymerisation kann der Anteil anfänglicher Terminierung minimiert werden [77], man erhält Polymere mit enger Molmassenverteilung, dies allerdings zu Lasten der Wachstumsgeschwindigkeit. Die Zugabe von metallischem Kupfer Cu_0 führt über eine Komproportionierungsreaktion [78] zu einer Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit [79].

Durch Wechsel des Monomeren können auf dem Weg der ATRP solche Blockcopolymere erzeugt werden, die aus ähnlichen Monomeren bestehen. Unterscheiden sich die Monomere chemisch, so kann das reversibel terminierte Kettenende des ersten Blockes das Wachstum des zweiten u. U. nur unbefriedigend initiieren und die Kontrolle über die Polymerisation geht verloren.

Kupferkatalysatoren zeigen im Vergleich zu anderen ATRP-Systemen den Vorteil, viele Monomere wie Styrene, Acrylate und Methacrylate, sowie Acrylnitril polymerisieren zu können [80]. Außerdem zeigen sie keine Empfindlichkeit gegenüber funktionellen Gruppen wie Hydroxy- und Aminofunktionen und sind sogar in der Lage, in Medien wie Acetonitril, Methanol und sogar Wasser zu polymerisieren [81].

Realistische Polymerisationsgeschwindigkeiten und damit ein hoher Umsatz werden erzielt, wenn die Polymerisation in homogenem Medium erfolgt. Die verwendeten Kupfersalze sind in organischen Lösungsmitteln schlecht löslich. Man setzt deshalb insbesondere substituierte mehrzählige Amine wie das Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) [82], substituierte Bipyridyle [83] oder Phenanthroline [84] zu, die die Kupfersalze komplexieren und in eine lösliche Form überführen. Mit der Wahl eines geeigneten Ligandensystems lassen sich die Redoxpotentiale am Übergangsmetallatom so regulieren, dass die Geschwindigkeit der Halogenaustauschreaktion an das System angepasst werden kann [85]. Aus homogenen Systemen lassen sich die Metallsalze allerdings nur schwer wieder entfernen, was bei teilweise intensiv gefärbten Übergangsmetallkomplexen nicht nur ein optisches Problem sein kann. In den

vergangenen Jahren wurde intensiv daran gearbeitet, die Katalysatorkonzentration drastisch zu reduzieren [86] und geträgerte Katalysatoren zu entwickeln [87].

Die kontrollierte radikalische Polymerisation nach dem Mechanismus der RAFT lässt sich zurückführen auf ein von Otsu [88] formuliertes System auf Thiuramdisulfidbasis, das photochemisch initiiert ist. Der sog. Iniferter (Initiator – Transfer Agent – Terminator), z. B. Tetraethylthiuramdisulfid (TETDS), reagiert nach homolytischer Bindungsspaltung (photochemisch oder bei entsprechendem Iniferter auch thermisch) unter Monomereinschub. Die benötigten Initiatorradikale werden wie bei freien radikalischen Polymerisationen durch herkömmliche temperatur- oder lichtempfindliche Radikalstarter, z. B. Azobisisobutyronitril (AIBN), erzeugt. Das aktive Radikalkettenende, das aus dem Initiierungsschritt resultiert, kann mit einem für diese Zwecke zugesetzten Dithioester-Derivat reagieren, wobei sich ein radikalisches Intermediat ausbildet. Dieses kann nun so zerfallen, dass ein neues Radikal und ein reversibel inaktiviertes Polymerkettenende entstehen. Das neugebildete Radikal kann eine Polymerisation initiieren, wird aber ebenfalls früher oder später mit einem der Dithioester-Moleküle reagieren und somit reversibel terminiert werden. Wenn bereits alle Dithioester-Moleküle mit einer wachsenden Polymerkette reagiert und diese reversibel terminiert haben, so kann ein weiteres Radikalkettenende das Dithioester-funktionalisierte Polymer angreifen, diesem die Terminierung entziehen und es zum weiteren Wachstum befähigen, während es selbst zunächst wieder in einen reversiblen inaktiven Zustand fällt, solange, bis ein anderes aktives Radikalzentrum es erneut aktiviert [89].

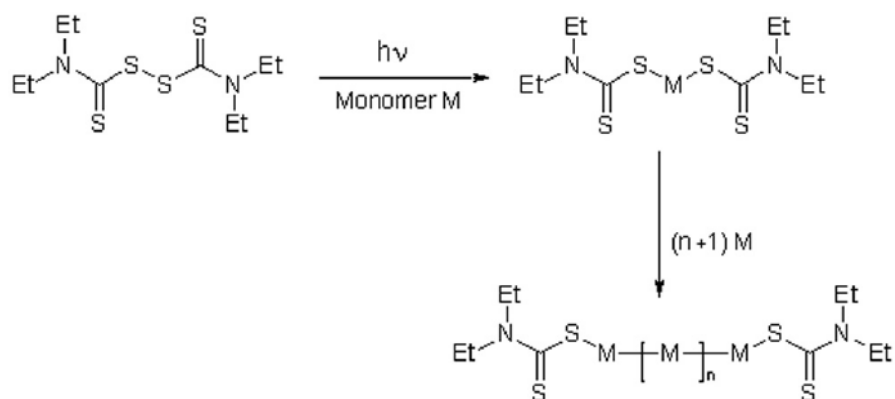


Abbildung 21: Bruttoreaktionsgleichung der RAFT mit TETDS.

Als eigentlicher Ursprung der kontrolliert radikalischen Polymerisation gilt die NMP, auch als stable free radical polymerization, SFRP bezeichnet, bei der dem Polymerisationssystem von Initiator, Monomer und ggf. Lösungsmittel radikalische Stickstoff-Verbindungen zugesetzt werden, die in der Lage sind, aktive Radikalkettenenden reversibel zu terminieren. Erste Versuche gehen auf Georges zurück, der in Gegenwart des bei Raumtemperatur fast unbegrenzt lagerbaren 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO)-Radikals Styren polymerisieren konnte [90]. Untersuchungen an fünfgliedrigen und nichtzyklischen N-Oxylen führten zur Polymerisation von Monomeren, die nicht der Klasse substituierter Styrene angehören, auch die Darstellung von Blockcopolymeren ist möglich [91].

2.3 Phasenseparation in Polymeren

Allgemeine Betrachtung zur Phasenseparation

Die Phasenseparation in Blockcopolymeren wird als Mikrophasenseparation bezeichnet. In jüngerer Zeit wird gelegentlich der Begriff der Nanophasenseparation gebraucht, was vermutlich auf den Umstand zurückzuführen ist, dass die Nanotechnologie gerade einen Boom erlebt und die Phasenseparation tatsächlich in der Größenordnung von einigen zehn bis hundert *Nanometern* erfolgt. In dieser Arbeit wird bewusst zwischen den Begriffen Mikrophasenseparation und Nanophasenseparation unterschieden, letztere wird allerdings in einem anderen Zusammenhang gebraucht:

Auch Polymerketten, die aus einer einzigen Monomersorte aufgebaut sind, können in zwei oder mehr Phasen vorliegen. Dies passiert z. B., wenn Polymerrückgrat und Seitenketten nicht miteinander verträglich sind. Alkylmethacrylate mit langen Alkylseitenketten (bereits ab C_3 , siehe Ref. [92]) zeigen beispielsweise ein solches Verhalten, auch Polyester mit langen, semifluorierten Seitenketten [93], im allgemeinen solche Polymere, die chemisch vom Rückgrat zu unterscheidende Seitenketten tragen, unabhängig davon, ob diese durch einen Pfropfprozess erhalten wurden oder Bestandteil des Monomeren sind. Wir unterscheiden also Phasenseparation auf mindestens drei verschiedenen Ebenen entsprechend einer Längenskala von wenigen Nanometern, einigen hunderstel bis zehntel Mikrometern und die klassische Makrophasenseparation, in der Phasengrenzen nicht durch Moleküle hindurch verlaufen, und sind bemüht, dieses auch durch entsprechende Wortwahl deutlich zu machen.

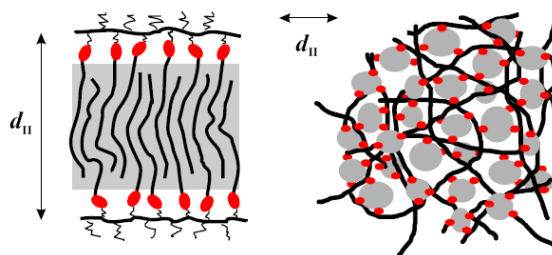


Abbildung 22: Nanophasenseparation von Polyalkylmethacrylaten nach Beiner et al. [94].

Das Mischen von Substanzen stellte schon immer eine einfache und elegante Methode dar, Werkstoffe mit neuartigen oder maßgeschneiderten Eigenschaften zu erzeugen.

Bronze als prähistorisches Beispiel und Beton als ein Beispiel aus neuerer Zeit sind jeweils Mischungen, die ihren Einzelbestandteilen gegenüber Vorteile hinsichtlich Verarbeitbarkeit und Festigkeit aufweisen. Kupfer und Zinn lassen sich aber augenscheinlich vollkommen anders mischen als Zement und Kies. Während Bronze dem Betrachter nicht anders erscheint als andere, reine Metalle, sind im Beton schon mit bloßem Auge Kies- und Sandpartikel erkennbar. Die Zusammensetzung des Betons schwankt von Untersuchungspunkt zu Untersuchungspunkt, es handelt sich also um eine heterogene Mischung.

Als homogen wird ein System dann bezeichnet, wenn seine physikalischen und chemischen Eigenschaften in allen drei Raumrichtungen unverändert bleiben. Ändern sich physikalische oder chemische Eigenschaften entlang mindestens einer Raumrichtung abrupt, so spricht man von einer Phasengrenze. Sind in einem System Phasengrenzen vorhanden, handelt es sich um eine heterogene Mischung. Im Beton sind Phasengrenzen u. U. sehr leicht auszumachen, in anderen heterogenen Gemischen sind die Phasendimensionen so klein, dass sie dem Auge verborgen bleiben können.

Prinzipiell lassen sich natürlich auch Polymere mischen. In der Praxis wird dabei oft nach einiger Zeit Entmischung beobachtet, d. h. die verschiedenen Polymere trennen sich voneinander wie Wasser und Öl. In der Regel führt dies zu deutlich verschlechterten mechanischen Kenngrößen, da Phasengrenzen wie Sollbruchstellen fungieren.

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist ein System zweier Komponenten dann mischbar, wenn die freie Gibb'sche Mischungsenergie ΔG_m negativ ist. Für die freie Gibb'sche Mischungsenthalpie gilt die Gibbs-Helmholtz-Gleichung, Gl. 3:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Gleichung 3}$$

mit Mischungsenthalpie H_m , Temperatur T und Mischungsentropie S_m .

Polymere sind lange Ketten von sich wiederholenden Grundbausteinen, die in Abhängigkeit von ihrer eigenen Struktur und den Einflüssen der sie umgebenden Materie eine sehr große Anzahl von thermodynamisch gleichwertigen Konformationen annehmen können. Mittlere Fadenendenabstände und Gyrationradien können durch statistische Modelle beschrieben werden.

Mithilfe eines Gittermodells, durch das sich die Polymerkette mittels self-avoiding walk hindurchzieht, einigen vereinfachenden Annahmen hinsichtlich der Polymer- und Segmentstruktur, sowie unter Vernachlässigung von Volumen- und Dichteänderungen bei Mischung konnten Flory und Huggins Mischungsenthalpien und Mischungsentropien zunächst für Polymermischungen mit kleinen Molekülen, sprich Lösungsmittel, und schließlich für Polymere miteinander berechnen [95].

Die Mischungsentropie für zwei Polymere A und B mit dem molaren Volumen V_A bzw. V_B ist unabhängig von der Volumenzusammensetzung $\phi_A = V_A N_A / (V_A N_A + V_B N_B)$ naturgemäß eher gering, da Freiheitsgrade für Translation und Konfiguration mit steigendem Polymerisationsgrad $N = N_A + N_B$ drastisch reduziert werden [96].

$$\Delta S_m = -R \left(\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{(1-\phi_A)}{N_B} \ln(1-\phi_A) \right) \quad \text{Gleichung 4}$$

mit allgemeiner Gaskonstante $R = 8,314472 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$.

Die Mischungsenthalpie für Polymere ist in der Regel positiv und kann meist nicht durch den geringen Betrag des Entropieterms der Gibbs-Helmholtz-Gleichung kompensiert werden. Aus diesem Grund ist die Mehrzahl aller Polymersysteme unverträglich und entmischt.

$$\Delta H_m = \frac{R}{N} T \chi_{AB} \phi(1-\phi) \quad \text{Gleichung 5}$$

Wie in Gl. 5 ersichtlich, ist der Enthalpiegewinn beim Mischen von Polymeren abhängig von Zusammensetzung und Temperatur sowie dem Wechselwirkungsparameter χ_{AB} , der als ein Maß für die Verträglichkeit eines Segmentes A mit einem Segment B zu betrachten ist. Er ist definiert als mittlere Energieänderung ΔW_{AB} bei Kontakt der Segmente A und B.

$$\chi_{A,B} = \frac{R \cdot z \cdot \Delta W_{AB}}{N \cdot T} \quad \text{Gleichung 6}$$

mit der Koordinationszahl z .

Experimentell ist χ_{AB} über Löslichkeitsparameter δ , z. B. tabelliert von Hildebrand [97], zugänglich.

$$\chi_{AB} = V (\delta_A - \delta_B)^2 / RT \quad \text{Gleichung 7}$$

mit dem Referenzvolumen V entsprechend des mittleren molaren Volumens der Polymere A und B.

Aus den Gleichungen 4 und 5 folgt durch Einsetzen in die Gibbs-Helmholtz-Gleichung die Flory-Huggins-Gleichung, mithilfe derer bereits gute Voraussagen über die Phasenseparation getroffen werden können.

$$\Delta G_m = RT \left(\frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \frac{(1-\phi)}{N_B} \ln(1-\phi) + \chi_{AB} \phi(1-\phi) \right) \quad \text{Gleichung 8}$$

Die Flory-Huggins-Theorie wurde zunächst für Polymerlösungen und schließlich für Polymermischungen aufgestellt. Im Phasendiagramm, typischerweise die Auftragung von χN mit $N = N_A + N_B$ gegen die Zusammensetzung, gilt die Spinodalbedingung (Stabilitätskurvenbedingung) für den spontanen Zerfall einer Polymermischung in zwei Phasen, Gleichung 9:

$$\frac{\partial^2 G_m}{\partial \phi^2} = 0 \quad \text{Gleichung 9}$$

Die Binodale (Koexistenzkurve), d. h. die erste Ableitung der freien Enthalpie nach der Teilchenzahl entsprechend dem chemischen Potential μ , das für alle miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen gleich ist, verläuft etwas unterhalb der Spinodalen durch das selbe Minimum wie diese. Für den Bereich zwischen Spinodale und Binodale gelten Mischungen als metastabil und können in zwei Phasen zerfallen, wenn Nukleierung erfolgt [98].

2.3.1 Mikrophasenseparation in Blockcopolymeren

Diese Arbeit befasst sich nicht mit Polymermischungen im physikalischen Sinne, sondern mit Blockcopolymeren. Wie in Kap. 2.1 beschrieben, handelt es sich hierbei um mindestens zwei verschiedene Polymerketten, die kovalent miteinander verknüpft sind.

Bereits 1963 wurden von Charles Sadron und Mitarbeitern Untersuchungen an Diblockcopolymeren PS-PEO durchgeführt, in denen das Polymermolekül als Kette mit unterschiedlichen Löslichkeiten betrachtet wurde [99]. Ed Vanzo von der Dow griff diese Idee 1966 auf und verglich die Ordnung, die auch in konzentrierten Lösungen von Blockcopolymeren zu beobachten ist, mit der Ordnung von Seifenmolekülen [100]. Tatsächlich lassen sich viele Ähnlichkeiten zwischen Seifenmolekülen, die aus einem hydrophilen und einem lipophilen Teil zusammengesetzt sind, und Blockcopolymeren finden.

Beobachtung von iridisierenden (d. h. winkelabhängigen) Farberscheinungen in konzentrierten Polymerlösungen, TEM-Aufnahmen von BCP-Bulkstrukturen, und Röntgenstreuuntersuchungen führten schließlich zu der Annahme, dass BCPs, wie nebenbei bemerkt auch viele andere mehr oder weniger komplexe Teilchen, z. B. Viren

oder Latexpartikel eine „parakristalline Überstruktur“ [101] ausbilden können. Der Schluss, dass diese Überstruktur im wesentlichen durch Molmasse und Blocklängenverhältnis gesteuert wird, folgte dann schnell.

Die Tendenz zur Entmischung kann für Blockcopolymere in Abhängigkeit von Wechselwirkungsparameter, Zusammensetzung und Blocklänge mithilfe der Flory-Huggins-Theorie ebenso vorhergesagt werden, wie für physikalische Mischungen. Vorhersagen hinsichtlich der Blockcopolymermorphologie können zunächst nicht getroffen werden.

Im Zuge des wachsenden Interesses an Blockcopolymermorphologien in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts, das im Zusammenhang mit der Entwicklung thermoplastischer Elastomere dieser Zeit zu sehen ist, wurden zur Phasenseparation von Blockcopolymeren eine Reihe verschiedener Theorien entwickelt. In Abhängigkeit vom Wert des Produktes χN werden diese gelegentlich unterschieden nach ihrer Lage relativ zur Spinodalen, d. h. für große Werte von χN entsprechend einer hohen Triebkraft zur Phasenseparation spricht man vom Strong Segregation Limit (SSL), während man in der Nähe der Spinodalbedingung vom Weak Segregation Limit (WSL) spricht. Dazwischen liegt der Bereich der Intermediate Segregation [102].

Eine eindeutige Zuordnung der folgenden Theorien in die entsprechende Region ist oftmals schwierig, zumal die Autoren in der Regel selbst keine Definition für schwache und starke Segregation liefern. Die mathematische Beschreibung des Phasenverhaltens von Polymerketten mit einer sehr großen Anzahl thermodynamisch gleichwertiger Konformationen in Abhängigkeit von Struktur, chemischer Natur und Anzahl der miteinander verknüpften Segmente [103] ist nicht trivial und erfordert u. U. die Definition von Grenzbedingungen, mit denen die Spinodalbedingung $\partial^2 G / \partial \phi^2 = 0$ lösbar wird. Eindeutig ist die Annahme einer Grenzbedingung, nach der eine scharfe und im Vergleich zum Volumen sehr dünne Grenzschicht mit abrupter Änderung der Zusammensetzung zwischen nahezu reiner A- und nahezu reiner B-Phase existiert. Dieser Fall entspricht dem SSL und kann experimentell für viele Systeme nachgewiesen werden (Beispiel: PS-PI [104]). Wird auf die einschränkende Annahme einer scharfen Grenzschicht verzichtet und die Zusammensetzung als periodische Funktion einer Ortskoordinaten betrachtet, so kann unter der Annahme der Inkompressibilität die freie Enthalpie des Systems als Funktion der periodischen Zusammensetzung beschrieben werden. Als mathematisches Hilfsmittel wird ggf. die Transformation von Ortskoordinaten in Koordinaten des reziproken Raumes notwendig.

In der Nähe der Spinodalbedingung ergibt sich daraus ein sinusförmiges Konzentrationsprofil für eine Blockcopolymerkomponente in Richtung der Ortskoordinaten r . Es existieren also keine scharfen Grenzflächen, sondern ein fließender Übergang von A-reichen zu B-reichen Phasen, wie für das WSL gefordert [105].

Die meisten Theorien greifen dazu auf einen Mean-Field-Ansatz zurück, nach dem die Wechselwirkung unzähliger Polymerketten untereinander auf ein mittleres Feld reduziert wird, in dem jedes Segment der Kette denselben Kräften ausgesetzt ist.

Berechnung von Energieminima können nach der Self-Consistent Field Methode (SCFM) erfolgen, die eine Erweiterung der Mean-Field-Theorie darstellt [106]. Es wird von lokalen Konzentrationen ausgegangen, die ein entsprechendes Mean-Field-Potential spüren. Iterativ werden diese Größen solange neu berechnet, bis Selbstkonsistenz erfolgt [107].

Meier veröffentlichte bereits 1969 seine Theorie zur Ausbildung von Domänen in amorphen Diblockcopolymeren, zunächst nur für sphärische Strukturen. Er unterteilte die

Differenz der freien Energien einer homogenen Mischung und der phasenseparierten Form eines Blockcopolymeren in Wechselwirkungen entropischen und enthalpischen Ursprungs. Die Entropiekomponenten unterteilt er weiter in *placement entropy* ΔS_p , *restricted volume entropy* ΔS_v und *elastic entropy* ΔS_e , um der Tatsache Rechnung zu tragen, dass die Segmente einer phasenseparierten Blockcopolymermischung nicht wie im ungeordneten Zustand zufällig verteilt vorliegen, sondern A-Segmente bevorzugt in Phase A und umgekehrt B-Segmente bevorzugt in Phase B, was zwingend eine Änderung der Kettenkonformation erfordert. Die Wechselwirkungen enthalpischer Form lassen sich in *Mischungswärme* und *freie Oberflächenenergie* ΔG_s aufspalten [108].

Dazu griff er auf ein statistisches Modell von Di Marzio [109] zurück, das der Anbindung aller Polymerketten an eine Phasengrenze Rechnung trägt. Über Diffusionsgleichungen gelingt ihm so die Berechnung von Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien, zunächst für die sphärische Morphologie, so dass eine Vorhersage von Kugelradien und die Bestimmung einer kritischen Molmasse M , ab der Phasenseparation erfolgt, erhalten werden kann.

$$\Delta G_s = \Delta G_m - T\Delta S_p - T\Delta S_v - T\Delta S_e - \Delta H_m \quad \text{Gleichung 10}$$

Meier forderte entsprechend der experimentellen Resultate, wie auch Helfand und Wasserman 1976 [110] und Semenov 1985 [111], aus Gründen der Vereinfachung die Bedingung einer im Vergleich zum Gesamtsystem dünnen Grenzfläche und von relativ reinen Phasen aus A- bzw. B-Segmenten, was diese Theorien eindeutig dem Bereich des SSL zuordnet.

Helfand und Wasserman beschrieben erstmals systematisch die Phasenseparation in Blends und in Blockcopolymeren A-B und A-B-A unterschiedlicher Zusammensetzung unter Anwendung einer SCFM, die die Berechnung von freien Energien, Zusammensetzungsprofilen und Kettenkonformationen erlaubt [112]. Demnach ergibt sich die freie Energie aus der *Kontaktenthalpie* der Grenzflächen zwischen beinahe reinen A- und B-Domänen, der *Streckenergie* der Polymerketten, die erforderlich ist, um den Raum des gesamten Systems lochfrei und ohne größere Dichteschwankungen mit Segmenten auszufüllen (Entropieverlust durch Einschränkung der möglichen Konformationen) und dem Entropieverlust, der sich durch die Lage der Bindung zwischen Block A und Block B in der Grenzflächenregion ergibt (*confinement entropy*). Somit kann die Ausdehnung der Grenzfläche in Abhängigkeit von Segmentlänge und Wechselwirkungsparameter sowie die Ausdehnung der Domänen berechnet und Bedingungen für die Stabilität der bekannten Kugel-, Zylinder- und Lamellenmorphologien in Abhängigkeit von der Zusammensetzung genannt werden.

Bates und Frederickson [113] näherten sich ebenfalls über eine SCFM ohne einschränkende Annahmen über Kettenstreckungen oder Grenzschichtdicken und konnten so das Auftreten von komplexeren Phasen wie der Gyroidstruktur zeigen. Der Einfluss von nichtsymmetrischen Zusammensetzungen und nichtsymmetrischen Konformationen (die auf Unterschieden in den Volumina der verschiedenen Segmente und der Flexibilität der Ketten beruhen, s. Abb. 23) auf die Ausbildung von modulierten und perforierten Lamellen wurde ebenfalls beschrieben, geordnete bikontinuierliche Doppeldiamantstrukturen (OBDD) oder die als „plumber’s nightmare“ bezeichnete Struktur mit $\text{Im}\bar{3}m$ -Symmetrie konnten nicht verifiziert werden. Ein Phasendiagramm ist in Abb. 24 gezeigt.

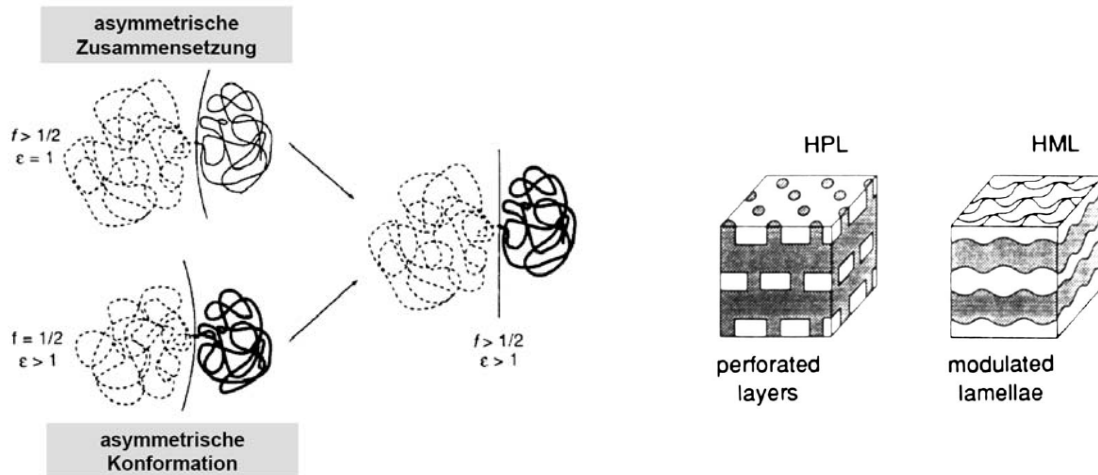


Abbildung 23: Einfluss von Packungsfrustration, Konformation und Zusammensetzung auf die Form der Grenzfläche, links, und perforierte und modulierte Lamellenmorphologien, rechts, nach Ref. [113].

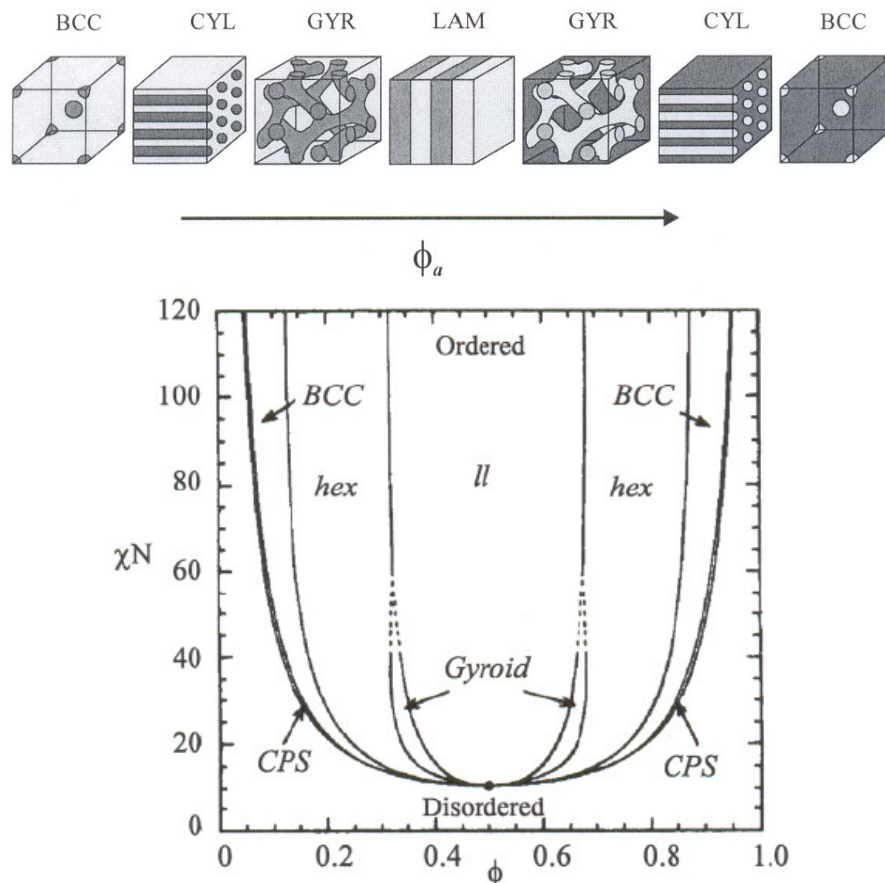


Abbildung 24: Berechnete Morphologien (oben) und Phasendiagramm nach Bates und Frederickson (unten), aus Ref. [113].

Qualitativ lassen sich die Ergebnisse der Mean-Field-Methoden folgendermaßen zusammenfassen:

Die Mikrophasenseparation in Diblockcopolymeren Poly(A-b-B) als Folge der Nichtmischbarkeit der A- und B-Blöcke ist abhängig von Molmasse, Zusammensetzung und dem temperaturabhängigen Wechselwirkungsparameter χ zwischen den Segmenten A und B.

Der Wechselwirkungsparameter ist ferner abhängig von der chemischen Struktur der betrachteten Segmente und kann experimentell z. B. über Löslichkeitsparameter ermittelt werden. Es stehen auch Inkrementmethoden zur Berechnung von χ zur Verfügung [114]. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen χ und der reziproken Temperatur. Die Mikrophasenseparation in Blockcopolymeren kann auf mikroskopischer Ebene als ein Konkurrieren der Ketten um freie Plätze im System betrachtet werden, das sowohl die Konformation der Ketten als auch den Kontakt von gleichartigen und verschiedenartigen Segmenten beeinflusst. Tendenziell strebt jeder Block (in Abhängigkeit von seinem Polymerisationsgrad) aufgrund des minimalen Entropiegewinns bei Mischung einem maximal entmischten Zustand entgegen, dies ist jedoch durch den Zwang zur räumlichen Nähe, der durch die chemische Bindung zwischen Block A und Block B hervorgerufen wird, nicht möglich. Trennen sich A- und B-Segmente, so führt dies zur Ausbildung einer Grenzfläche zwischen A-reicher und B-reicher Phase, welche das System Energie kostet. Ein Gleichgewichtszustand wird erreicht, indem die Ketten unter Einnahme einer nicht zu stark verzerrten Konformation möglichst wenig Mischung bei möglichst kleiner Grenzfläche eingehen. Über die beschriebenen Mean-Field-Ansätze wird bei vorgegebener Symmetrie der Grenzflächen der Zustand bestimmt, in dem die freie Enthalpie in Abhängigkeit von ϕ und χN ein Minimum erreicht. Demzufolge können auf diese Weise nur solche Morphologien in Betracht gezogen werden, die entweder experimentell bereits bekannt oder theoretisch „entworfen“ vorliegen, unbekannte Morphologien können nicht in Erscheinung treten.

Durch Einführung einer weiteren Näherung, der Random Phase Approximation (RPA) konnten Semenov [111] und später Ohta und Kawasaki [115] einen analytischen Ansatz zur Abschätzung der freien Energie entwickeln, welcher über Extremwerte von Energiefunktionalen die wahrscheinlichsten Konformationen liefert.

Ursprünglich wurde die Random Phase Approximation, die aus der Betrachtung magnetischer Zustände in Metallatomen stammt, von de Gennes in die Polymerwissenschaften übernommen. Fluktuationen – hier werden sinnvollerweise Konzentrations- oder Dichtefluktuationen betrachtet – können demnach unabhängig von ihrer Phase betrachtet werden. Für Ohta heißt das, dass die Berechnung des Energiefunktionals nicht mit der Zusammensetzung als Funktion einer Ortskoordinate erfolgt, sondern über einen Mittelwert der Zusammensetzung [116].

Leibler betrachtete Diblockcopolymere in der Schmelze erstmalig nahe dem Phasenübergang ODT (order-disorder transition = microphase separation transition) von homogen nach mikrophasensepariert sowie Übergänge von einem in einen anderen Ordnungszustand, OOT (order-order transition) im Jahr 1980 [117]. Dazu führte er den Ordnungsparameter $\Psi(r)$ ein, der die durchschnittliche Abweichung von einer gleichmäßigen Verteilung der Segmente A und B im System als Funktion der Ortskoordinate r beschreibt. Über Reihenentwicklung und Bestimmung der Koeffizienten durch RPA konnte er somit einen Ausdruck für die freie Enthalpie in Abhängigkeit von χN formulieren und somit ein Phasendiagramm für monodisperse Diblockcopolymere aufstellen. Dieses ist in Abb. 25 reproduziert.

Demnach erfolgt Mikrophasenseparation in Abhängigkeit von der Zusammensetzung f bei einem kritischen Wert χN durch einen Übergang von ungeordneter in die geordnete Phase. Für $f = 0,5$ kann ein direkter Übergang von ungeordneter Phase in eine lamellare Ordnung bestimmt werden, für alle anderen Zusammensetzungen erfolgt zunächst ein Übergang zu kubischer oder hexagonaler Symmetrie. Das Konzentrationsprofil einer Komponente im Verlauf von einer zur nächsten Domäne entspricht dabei einer

Sinusfunktion, d. h. es gibt keine klaren Grenzflächen zwischen reinen Polymerphasen, nur fließende Übergänge von A-reicher nach B-reicher Region.

Aus der Übertragung in den reziproken Raum ergibt sich ein Ausdruck für die Streufunktion $S(q)$, die für den charakteristischen Streuvektor q ab Überschreiten der Spinodalbedingung gegen unendlich große Werte strebt. Die Streufunktion ist aus Röntgenstreuexperimenten zugänglich und liefert somit die praktische Verbindung zwischen Theorie und Experiment.

$$S^{-1}(\vec{q}) = S_0(\vec{q})^{-1} - 2\chi_{AB} \quad \text{Gleichung 11}$$

$S_0(\vec{q})$ wird als Korrelationsfunktion bezeichnet und liefert über

$$S_0(\vec{q})^{-1} = \frac{1}{\phi N_A P_{AA}(\vec{q})} + \frac{1}{(1-\phi) N_B P_{BB}(\vec{q})} \quad \text{Gleichung 12}$$

die Strukturfaktoren $P_{ii}(\vec{q})$ für Korrelationen zwischen gleichartigen Segmenten. Diese können als Abstandsverteilungsfunktionen näherungsweise für ideale Gauß-Knäuel aus Trägheitsradius R_i , Kuhnscher Segmentlänge a_i und Polymerisationsgrad N_i berechnet werden.

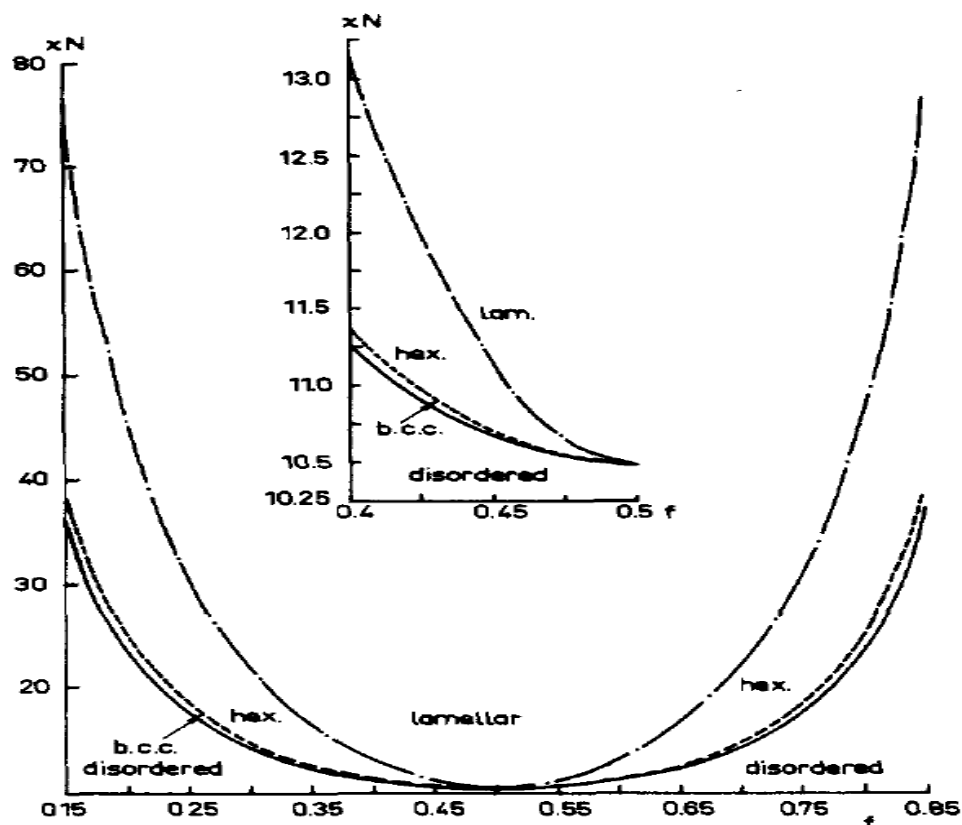


Abbildung 25: Phasendiagramm nach Leibler.

Die Arbeiten von Leibler sind bis heute von großer Bedeutung und wurden im wesentlichen für die Berechnung komplexerer Polymerarchitekturen übernommen, z. B. für Multiblockcopolymere $(AB)_n$ von Benoit und Hadziannou [118] oder für Sternblockcopolymere $(AB)_m$ von Mayes und Olvera de la Cruz [119] sowie einige andere komplexere Strukturen bestehend aus Sequenzen der Segmente A und B [120].

Zusammenfassend kommt der chemischen Bindung zwischen den Blöcken von Blockcopolymeren in Bezug auf die Phasenseparation eine Schlüsselfunktion zu, da sie das Koagulieren der sich bildenden Domänen auf makroskopischer Ebene verhindert und auf diese Weise die Ausbildung einer Ordnung erzwingt. Die Phasengrenze muss zwangsläufig durch chemische Bindungen hindurch verlaufen (was ihre mechanische Belastbarkeit im übrigen immens stärkt), so dass dem System viele Freiheitsgrade hinsichtlich Rotation und Translation verloren gehen. Ein Kompromiss aus Entropie- und Enthalpieminimierung, nachdem etwa möglichst wenig Mischung bei möglichst kleiner Phasengrenze erfolgt, ohne die Polymerketten zu stark aus ihrer je nach Kettensteifigkeit mehr oder weniger knäuelartigen Idealkonformation zu reißen und dabei gleichzeitig gravierende Dichteschwankungen zu vermeiden, führt im Gleichgewicht zur Ausbildung regelmäßiger Domänen. Die Morphologieausbildung erfolgt im einfachsten Falle in Abhängigkeit von Blocklänge, Blocklängenverhältnis und natürlich Verträglichkeit, ausgedrückt durch den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ , in Form von Kugeln, Zylindern oder Lamellen.

ABC-Triblockcopolymere

Neben den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und untersuchten linearen Triblockcopolymeren werden vor allem die Morphologien, die sich bei Ausbildung anorganischer Nanopartikel durch die dirigierenden Eigenschaften des Diblockcopolymer-templates ergeben, auf Triblockcopolymermorphologien zurückgeführt. Aus diesem Grund folgen an dieser Stelle einige grundlegenden Aspekte.

Auf Basis der SCF-Theorie berechneten Tang et al. [121] im Realraum Phasendiagramme für ABC-Triblockcopolymere und fanden insgesamt sieben verschiedene Morphologien in Abhängigkeit von Wechselwirkungsparameter und Zusammensetzung. Bei vergleichbaren Volumenbrüchen und Wechselwirkungsenergien der drei Komponenten zeigten sich lamellare Phasen als besonders stabil, während bei einer im Überschuss vorliegenden Komponente z. B. Kern-Schale-Strukturen oder tetragonale Anordnungen gefunden werden. Mit steigender asymmetrischer Wechselwirkung werden komplexere Phasen wie eine hexagonale Phase mit Perlen an den Grenzflächen wahrscheinlicher. In Abb. 26 sind zwei zweidimensionale Phasendiagramme wiedergegeben, die die beiden Fälle $\chi_{AB}N = \chi_{BC}N = \chi_{AC}N = 35$ und $\chi_{AB}N = 78$, $\chi_{BC}N = 76$, $\chi_{AC}N = 20$ sowie die zugehörigen Morphologien zeigen. Im ersten Fall handelt es sich dabei allerdings um einen nicht existierenden Grenzfall, da alle drei Wechselwirkungsparameter nur dann denselben Wert annehmen können, wenn es sich um chemisch identische Segmente handelt.

Nach dem Leiblerschen Mean-Field-Ansatz [117] und Arbeiten von Ohta und Kawasaki [115] berechneten Zheng und Wang [122] für lineare ABC-Triblockcopolymere im reziproken Raum insgesamt neun Morphologien, die teilweise mit den von Tang beschriebenen Morphologien übereinstimmen, teilweise völlig neue Strukturen wie die hexagonale Zylinder-Ringphase beschreiben. Die erhaltenen Morphologien sind in Abb. 27 zusammengestellt.

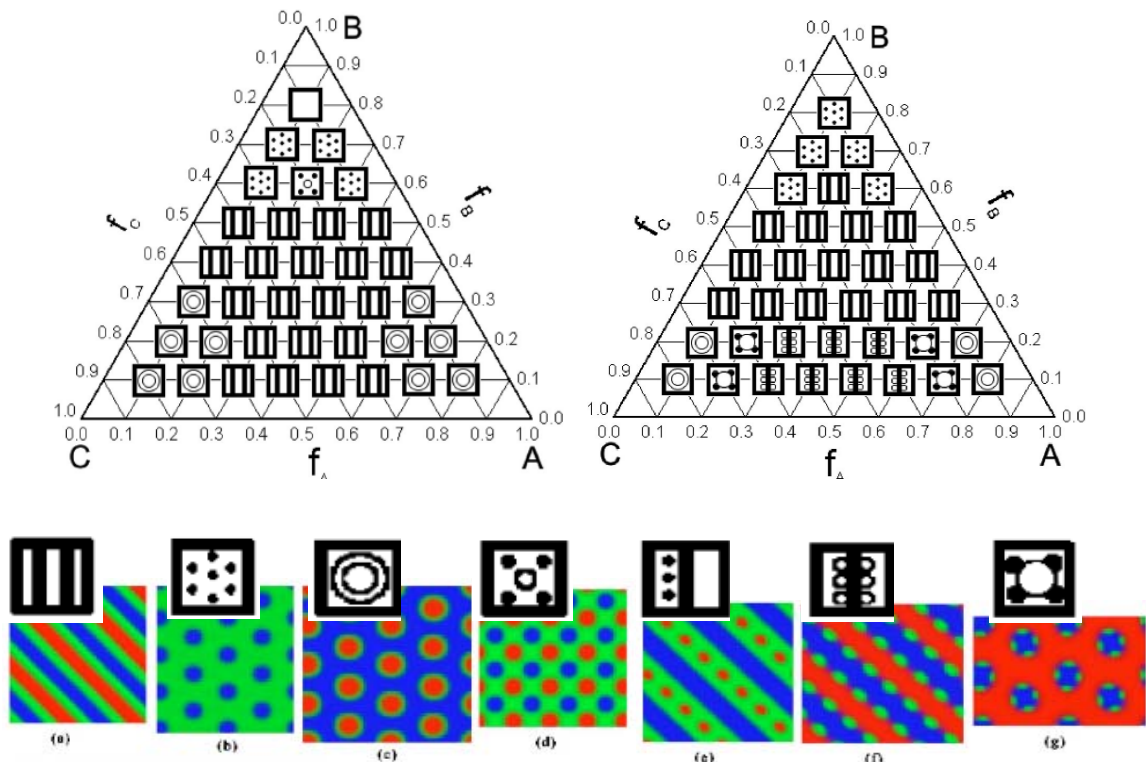


Abbildung 26: Berechnung von Phasendiagrammen für ABC-Triblockcopolymeren, zweidimensionale Darstellung für $\chi_{AB}N = \chi_{BC}N = \chi_{AC}N = 35$, links, und für $\chi_{AB}N = 78$, $\chi_{BC}N = 76$, $\chi_{AC}N = 20$, rechts, und schematische Darstellung der berechneten Morphologien (a) „dreifarbig“ Lamelle LAM₃, (b) hexagonale Gitterphase HEX, (c) hexagonale Kern-Schale Gitterphase CSH, (d) zwei interpenetrierende tetragonale Gitterphasen TET₂, (e) lamellare Phase mit innenliegenden Perlen LAM + BD-I, (f) lamellare Phase mit Perlen an der Grenzfläche LAM + BD-II, (g) hexagonale Phase mit Perlen an der Grenzfläche HEX + BD, unten, nach Ref. [121].

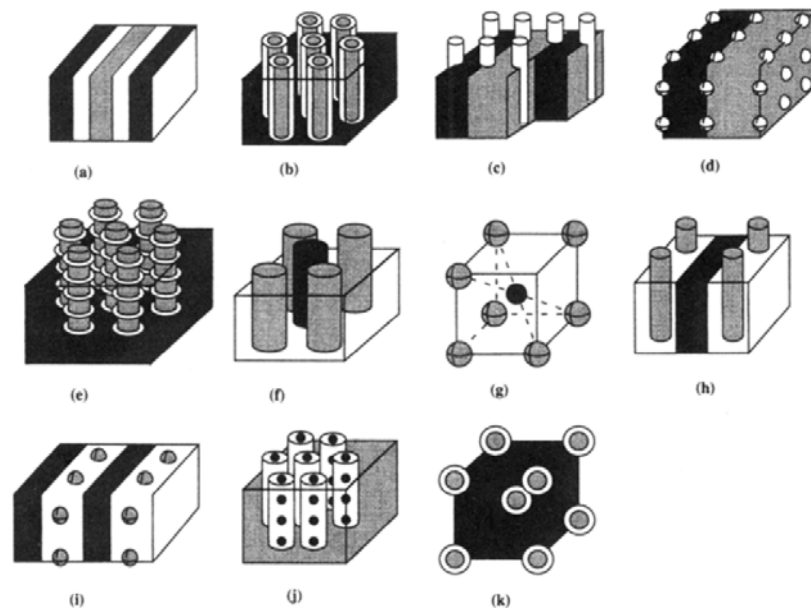


Abbildung 27: Morphologien in Triblockcopolymeren: (a) Lamellenphase, (b) coaxiale Zylinderphase, (c) Lamellen-Zylinderphase, (d) Lamellen-Kugelfase, (e) Zylinder-Ringphase, (f) Zylinderdomänen in quadratischer Gitterstruktur, (g) Kugeldomänen in CsCl-Struktur, (h) Lamellen-Zylinderphase-II, (i) Lamellen-Kugelfase-II, (j) Zylinder-Kugelfase, (k) konzentrisch-sphärische Domänen in raumzentrierter Kugelmorphologie.

Eine neuere Arbeit, die ebenfalls von Yang und Kollegen [123] veröffentlicht wurde, geht von einem Ansatz aus, nach dem jede periodische Funktion in einer gedachten Einheitszelle als Fourierreihe darstellbar ist, deren Koeffizienten zur numerischen Lösung der SCFT herangezogen werden können. Auf diese Weise konnten alle bisher bekannten Morphologien für Diblockcopolymere verifiziert und für lineare Triblockcopolymere und den Spezialfall $\chi_{AB}N = \chi_{BC}N = 35$, $\chi_{AC}N = 15$ insgesamt 20 verschiedene Morphologien in Abhängigkeit von der Zusammensetzung vorhergesagt werden.

Es ist zu vermuten, dass bei entsprechender Wahl der χ -Parameter jede mit den aus der Kristallographie bekannten Punktgruppen vergleichbare Morphologie bestimmt werden kann [124]. Werden die Wechselwirkungsparameter über Löslichkeitsparameter bestimmt, schließen sich eine Reihe von Kombinationsmöglichkeiten für $\chi_{AB}N$, $\chi_{BC}N$ und $\chi_{AC}N$ von selbst aus. Gilt beispielsweise $\chi_{AB}N = \chi_{BC}N = 10$, so kann das Produkt $\chi_{AC}N$ nicht beliebige Werte annehmen, sondern nur entweder den Wert null oder den Wert 20. Besteht zwischen Block A und Block B exakt die gleiche Tendenz zur Phasenseparation wie zwischen Block B und Block C, so ist leicht einzusehen, dass Block A und Block C entweder identisch sein müssen, damit dieser Fall eintritt, oder Block B muss in seinen chemischen Eigenschaften zwischen denen der beiden anderen Blöcke A und C anzusiedeln sein. Mit einigen Ausnahmen bleibt also offen, welche Kombinationen von χ -Parametern experimentell tatsächlich realisierbar sind und welche wie für den Fall des Triblockcopolymeren aus chemisch identischen Segmenten ($\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC}$) nur theoretisch von Bedeutung sind.

2.3.2 Geometrische Einschränkungen in dünnen Filmen

Im Festkörper erfolgen Mikrophasenseparation und Morphologieausbildung in Abhängigkeit von der chemischen Struktur eines Blockcopolymeren nach den in Abschnitt 2.3.1 beschriebenen Mustern ohne Berücksichtigung des Einflusses der Umgebung auf den untersuchten Körper.

Nimmt das Volumen des untersuchten Körpers ab, folgt daraus die Zunahme des Verhältnisses von Polymerketten, die nur durch die Anwesenheit von weiteren Polymerketten in ihrer Umgebung beeinflusst werden, zu solchen Polymerketten, die auch dem Einfluss der umgebenden Atmosphäre unterliegen. Die natürliche Grenze der Volumenminimierung ist dann erreicht, wenn nur noch eine einzige Polymerkette betrachtet wird.

In dünnen Filmen (und als dünne Filme werden Schichten von weniger als 1 μm betrachtet, in der Regel auf einem Substrat wie Silicium, Glas, Gold, etc.) muss neben der Einflussgröße der umgebenden Atmosphäre auch der Einfluss des Substrates auf Orientierung und Beweglichkeit der Polymerketten berücksichtigt werden. Der Gleichgewichtszustand wird erreicht, indem die Summe aller Grenzflächenenergien (die die Polymerphasen untereinander, jede Polymerphase zum Substrat und jede Polymerphase zur Atmosphäre ausbilden) minimiert wird [125].

Im Falle eines symmetrischen Diblockcopolymeren AB mit dem relativ hydrophilen Block A und dem relativ hydrophoben Block B lassen sich die verschiedenen Einflussgrößen noch recht anschaulich betrachten:

Ein hydrophiles Substrat bildet mit Phase A eine energieärmere Grenzfläche aus als mit Phase B, somit kommt es zur Anreicherung von A an diesem Substrat. Bei symmetrischer Diblockcopolymerstruktur kommt es zur Ausbildung von Lamellen einer vom Polymeri-

sationsgrad abhängigen Dicke in Übereinstimmung mit den im Bulk bestimmten Lamellendicken. Die ideale Abfolge symmetrischer Lamellen in Richtung Raumluft schließt wiederum mit der Phase ab, die die energieärmere Grenzfläche ausbildet, in diesem Beispiel also die Grenzfläche zwischen relativ hydrophober Phase B und relativ hydrophober Raumluft, diese Benetzung wird als asymmetrisch bezeichnet. Die Filmdicke kann nur diskrete Werte annehmen, die einem Vielfachen der Lamellendicke (oder bei symmetrischer Benetzung einem ungeradzahligen Vielfachen der halben Lamellendicke) entsprechen. Häufig wird Terrassenbildung beobachtet, wenn keine vollständige weitere Lamelle ausgebildet werden kann.



Abbildung 28: Lamellare Filmmorphologie mit asymmetrischer Benetzung und Terrassenbildung, nach Ref. [10].

Sind Atmosphäre oder Substrat so beschaffen, dass deren Grenzflächenenergien zu beiden Phasen A und B ähnlich sind, so können Phasengrenzen zwischen A und B vom Probenvolumen an die Grenzfläche zu Atmosphäre oder Substrat wandern. Die Orientierung der Lamellen der Beispielpolymersprobe kann also von perpendicular nach lateral verändert werden, wenn Substrat (z. B. durch chemische Reaktion) oder Atmosphäre (z. B. durch Lösungsmitteldämpfe) so manipuliert werden können, dass keine der jeweiligen Grenzflächen energetisch der anderen gegenüber im Vorteil ist.

Wird der Film zwischen zwei starren Grenzflächen eingeschlossen, die jeweils bevorzugt von einer der beiden Polymerphasen benetzt werden, so muss besonders einsichtig für Filmdicken kleiner als der Bulkdomänenabstand entweder ein Zusammenstauchen (oder Ausdehnen) der Lamellendicke oder die Umorientierung der Lamellen parallel zur Oberflächennormale erfolgen, um dem ausgeübten Zwang in angemessener Weise auszuweichen. Im Gleichgewicht erreicht die Summe der freien Energie des Systems ein Minimum, indem sowohl Frustration der Ketten als auch die Summe aller Grenzflächenenergien so gering wie möglich gehalten werden.

Wichtige Arbeiten hierzu wurden zuerst von Anastasiadis [125] und später insbesondere von Magerle und Kollegen [126] vorgelegt.

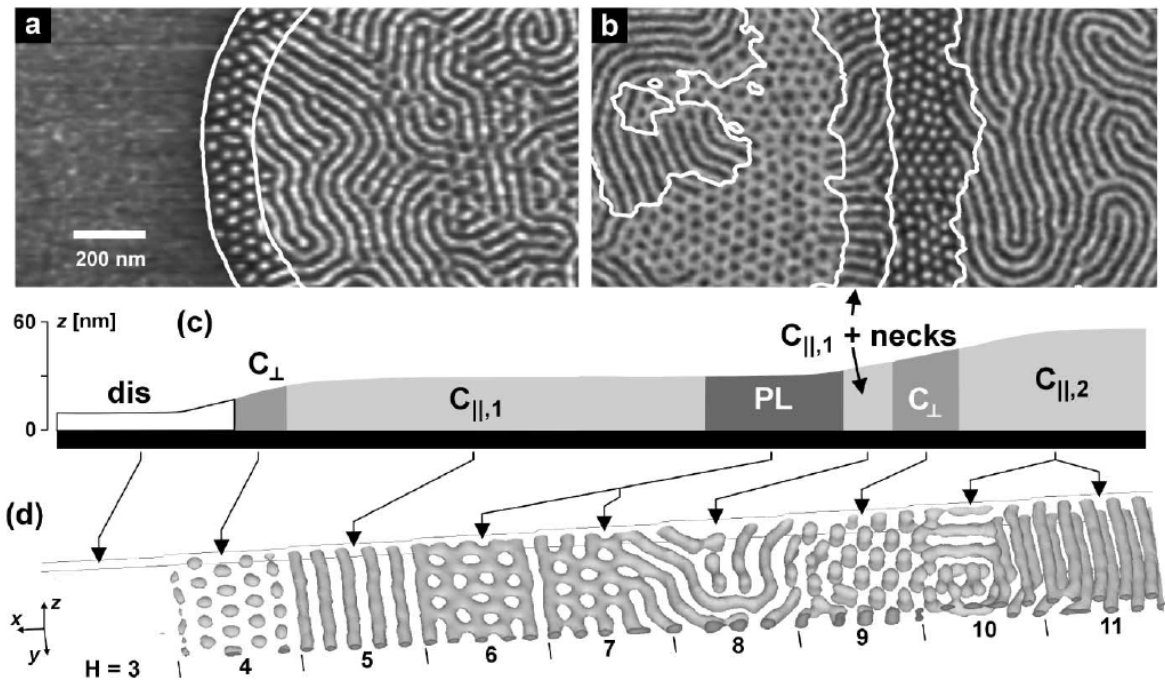


Abbildung 29: Oben: AFM-Aufnahmen eines dünnen Filmes eines SBS-Triblockcopolymeren mit der gewichtsmittleren Molmasse von 102000 g/mol und einem Styrangehalt von 28 %. Mitte: Schematische Darstellung von Schichtdicke und resultierender Morphologie. Unten: Mesodyn-Simulation der Morphologie in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Aus Ref. [126].

2.4 Silica-Nanopartikel, Composite und Hybridmaterialien mit Blockcopolymeren

Nanocomposites und im speziellen Hybridmaterialien aus organischen und anorganischen Bausteinen standen bereits in den vergangenen Jahrzehnten verstärkt im Interesse von Industrie und Forschung. Unzählige Publikationen und eine Vielzahl von Review-Artikeln wurden allein im vergangenen Jahr veröffentlicht. Ein umfangreicher Überblick über Nanopartikel im allgemeinen wurde von Darling [127] gegeben. Zur Darstellung von Nanopartikeln und Composites unter Zuhilfenahme polymerer Strukturen und ihrer Eigenschaften geben z. B. Rozenberg und Tenne in Ref. [128] Auskunft.

Mechanische, optische oder biologische, je nach System auch (elektro)magnetische und viele andere Eigenschaften eines Composites werden durch die chemische Struktur seiner Komponenten beeinflusst und können dramatische Veränderungen erfahren, wenn eingemischte Partikel eine kritische Größe um hundert Nanometer unterschreiten. Mit der Verwendung metallischer Nanopartikel zur Einfärbung von Gläsern oder von Ruß in der Reifenerzeugung werden nur zwei Beispiele für die Anwendung von Nanopartikeln in Compositmaterialien genannt, die nach empirischem Vorgehen erhalten wurden.

Seit der Darstellung von kolloidalem Silica, der Synthese von Nanopartikeln aus Tetraethoxysilan (TEOS) in alkalischer Lösung nach Kolbe [129] und den systematischen Untersuchungen von Stöber und Fink im Jahre 1968 [130] zur kontrollierten Darstellung sphärischer Nanopartikel gewannen diese zunehmend an Bedeutung. Das Interesse an Struktur-Eigenschaftsbeziehungen rückte zunehmend ins Blickfeld der Forschung. Heute finden Silica-Nanopartikel nicht nur zur Verbesserung der Kratzfestigkeit oder dem gezielten Tuning der Lichtdurchlässigkeit von Lacksystemen, sondern auch als feines Poliermittel im Chemisch-Mechanischen-Polier(CMP)-Prozess, als Trägermaterial für Katalysatoren oder im Bereich der Medizintechnik Anwendung. Als chemisch inerte, transparente und mechanisch robuste Komponente können silicatische Nanopartikel auch

eingesetzt werden, um als formgebende Komponente zur Erzeugung nanoskaliger Strukturen zu fungieren. Huang et al. konnten monodisperse Silikakügelchen einsetzen, die dichtgepackt auf einer Acrylat-Oberfläche aufgebracht wurden und nach Polymerisation und Entfernung des Templats durch Plasmaetching auf der Oberfläche die hexagonale Abfolge von Noppen und Löchern (dimple-nipple array) bewirkten, welche als Anti-reflexionsbeschichtung in Bildschirmen und Solarzellen eingesetzt werden können [131].

Neben sphärischen werden seit langem auch in der Natur vorkommende schichtartige Nanoteilchen (Schichtsilicate) wie Montmorillonit zunächst in Thermoplaste, aber auch in Elastomerkunststoffe eingebracht, um Flammschutz- oder Gasbarriereeigenschaften zu verbessern. Insbesondere auch die mechanischen Eigenschaften eines Polymers lassen sich deutlich verbessern, wenn die für diesen Nanoobjekttyp charakteristische Schichtstruktur von den Polymerketten durchdrungen (Interkalation) oder im Idealfall völlig aufgelöst wird (Exfolierung), was im einfachsten Fall durch Extrudieren erfolgt und umso leichter gelingt, wenn bereits im Vorfeld ein Anquellen der Schichtstruktur z. B. durch Austausch der anorganischen Gegenionen des Silicates mit organischen, auf den Polymertyp angepassten Kationen erfolgt [132].

Die Natur macht uns z. B. mit den wunderschönen und gleichzeitig gegen Umwelteinflüsse extrem stabilen Exoskeletten von Kieselalgen oder Strahlentierchen (Abb. 30) vor, welches Potenzial in nanoskaligen Silica-Strukturen stecken kann. Der Prozess, nach dem u. a. die unten abgebildeten komplexen hierarchische Strukturen aus Proteinen und Kieselsäure (oder Calciumcarbonat, Apatit, etc.) aufgebaut werden, wird Biomineralisation genannt und ist bis heute Gegenstand intensiver Forschung [133]. Ganz im Sinne der Biomimetik stellten z. B. Zollfrank et al. Silica-Nanotubes dar, indem sie modifizierte Celluloseketten mit einem Silica-Netzwerk ummantelten [134]. Neben eindimensionalen Fasern und sphärischen Strukturen [135] sind auf diese Weise poröse Membranen oder Netzwerke sowie komplexere Formen wie Spiralen oder Helizes aus amorphen Silica-Strukturen zugänglich [136].

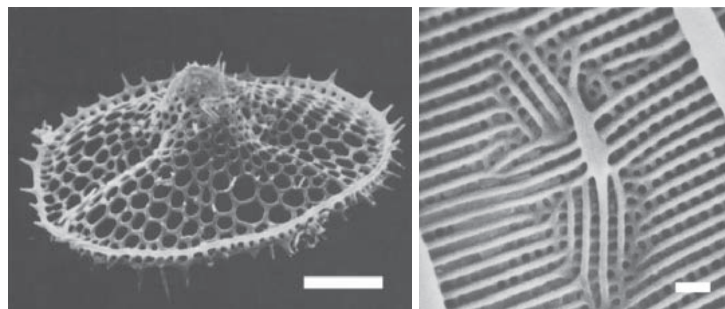


Abbildung 30: Radiolarienskelett ($10\ \mu\text{m}$), links, Ausschnitt aus dem Skelett eines Diatoms ($1\ \mu\text{m}$), rechts, aus Ref. [137].

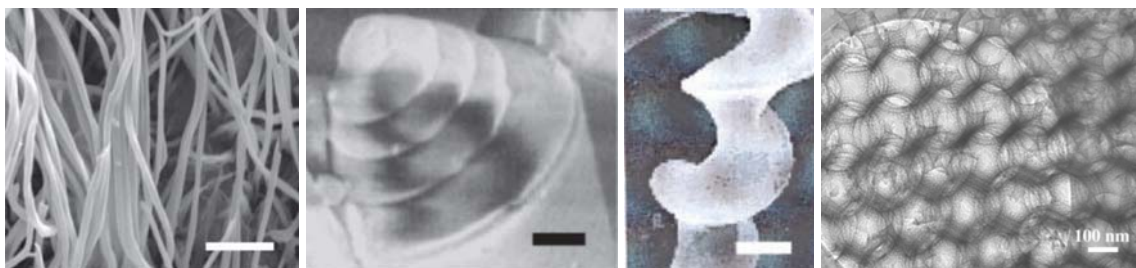


Abbildung 31: V. l. n. r.: Fasern ($5\ \mu\text{m}$), Spiralen ($1\ \mu\text{m}$), Helizes ($1\ \mu\text{m}$), aus Ref. [136], und poröse Membran ($0,1\ \mu\text{m}$), aus Ref. [138].

Amorphe Silica-Nanopartikel werden seit langem nach dem Sol-Gel-Prozess erhalten, auch durch den Einsatz von Tensiden nach der reversen Mikroemulsionsmethode können Partikelgrößen eingestellt werden [139]. Mittels Dampfabscheidung können aus elementarem Silicium kristalline Silica-Nanodrähte [140] erzeugt werden. Auch amorphe Nanowires, Nanotubes und Nanoblumen [141] werden nach einer bottom-up Methode erhalten, bei der die Silica-Struktur durch Kondensation von SiO_2 -Precursoren aus der Gasphase (Si oder $(\text{SiOR})_4$) erzeugt wird. Hohlstrukturen wie Nanoshells sind insbesondere als drug-carrier oder zur Verkapselung von Farbstoffen oder anderen funktionellen Substanzen interessant [142].

Der top-down Ansatz zur Erzeugung von Silica-Nanopartikeln z. B. durch mechanische Zerkleinerung, Ätzverfahren oder Laserabtragung, erreicht seine Grenze dort, wo die zur Verfügung stehenden Werkzeuge größer sind als die Strukturen, die man herstellen möchte.

Eine sehr einfache Methode, die bottom-up und top-down Ansätze verbindet und die Erzeugung sehr komplexer Strukturen ermöglicht, ist die Templat-Technik, bei der die Fähigkeit von Blockcopolymeren zur Selbstorganisation genutzt wird, um die Bildung von Silica-Strukturen beispielsweise in einem Sol-Gel-Prozess in eine Richtung zu lenken. An die Biomineralisation angelehnt, können auf diese Weise in einem Schritt Hybridmaterialien dargestellt oder, nach Entfernen des organischen Templates durch ein Lösungsmittel, durch Ätzen oder Pyrolyse, die reinen Siliciumdioxid-Strukturen erhalten werden.

Vielfach werden hierfür amphiphile mikrophasenseparierte Diblockcopolymere verwendet, die z. B. den SiO_2 -Precursor Tetraethoxysilan (TEOS) in der hydrophilen Phase anreichern, so dass unter den entsprechend gewählten Reaktionsbedingungen die Kondensation zu amorphen Silica-Netzwerken oder sphärischen Nanopartikeln nur innerhalb einer der beiden Blockcopolymerphase erfolgt. Durch die Wahl der chemischen Struktur des Blockcopolymeren, seiner Molmasse und der Blocklängenverhältnisse wird eine Morphologie vorgegeben, die durch Anreicherung von TEOS und der damit verbundenen Volumenzunahme in nur einer der beiden Polymerphasen unter Umständen eine Umwandlung erfährt [143].

Wiesner konnte beispielsweise mit der Verwendung eines Blockcopolymers Poly(ethylenoxid-block-hexylmethacrylat) PEO-b-PHMA ($M_n \approx 20000 \text{ g/mol}$) mit raumzentrierter Kugelmorphologie allein durch die Variation der zugegebenen Menge der anorganischen Komponente sphärische, zylindrische, lamellare und mesoporöse Nanopartikel erzeugen, die durch Kalzinieren, d. h. durch vollständigen Abbau des Polymers, von den mizellartig umgebenden PHMA-Armen sowie der durchdringenden PEO-Matrix befreit werden konnten [144]. Diese sind in Abb. 32 reproduziert.

Das genannte Blockcopolymersystem sollte aus theoretischer Sicht allerdings erst bei extrem hohen Polymerisationsgraden tatsächlich phasensepariert vorliegen. Der Wechselwirkungsparameter zwischen den Segmenten n-Hexylmethacrylat und Ethylenoxid wurde nach dem Löslichkeitskonzept von van Krevelen mit 0,00138 berechnet, Löslichkeitsparameter und molares Volumen sind in Tab. 16 in Kap. 3.3.1 aufgeführt [114]. Schon für den Fall $f = 0,5$ würde das einen Mindest-Polymerisationsgrad von etwa 7600 und somit eine Molmasse von knapp 1 Mio. g/mol zum Erreichen der Spinodalbedingung voraussetzen. Wiesner charakterisiert aber expliziert mittels SAXS nur die bereits alkoxidhaltigen Morphologien.

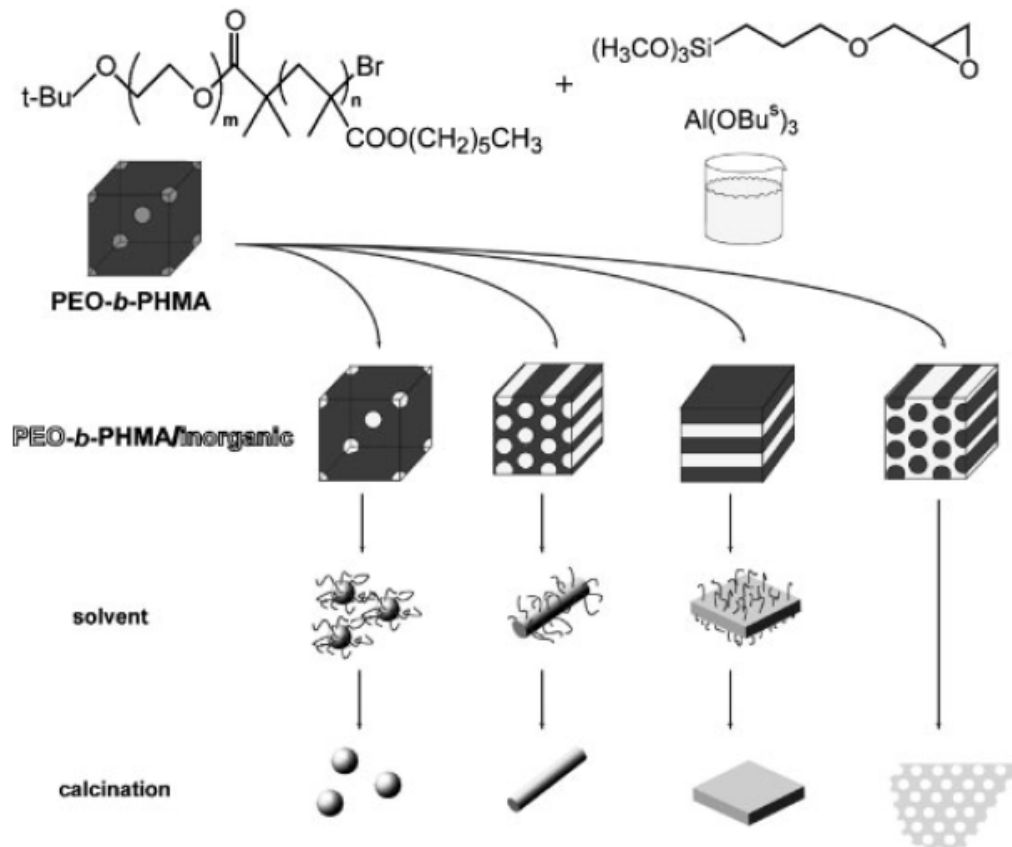


Abbildung 32: Morphologieänderung durch selektive Volumenzunahme bei Zugabe eines anorganischen Precursors, aus Ref. [144].

Inwiefern die Anreicherung der anorganischen Phase tatsächlich im Inneren einer oder an der Phasengrenze zwischen beiden Blockcopolymerphasen erfolgt, vgl. Abb. 33, wird durch die Verträglichkeit der Komponenten und auftretende Oberflächeneffekte gesteuert. Die Oberflächenenergie von Silica liegt mit ~130 mN/m für hydratisierte und ~260 mN/m für SiO₂-Oberflächen im Vergleich zu vielen Polymeren sehr hoch. Im PMMA liegt die Oberflächenenergie je nach Wassergehalt mit 40 – 60 mN/m vergleichsweise hoch, hydrophobere Alkylmethacrylate weisen geringere Oberflächenenergien auf [145]. Hydrophilere Precursor-Moleküle diffundieren naturgemäß leichter in das Innere einer hydrophilen Phase wie PEO als hydrophobe.

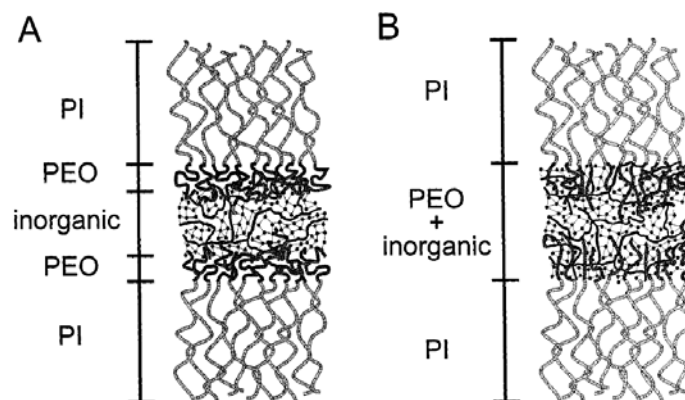


Abbildung 33: Schematische Darstellung der Phasengrenze und mögliche Anreicherung, aus Ref. [146].

Mit dem Blockcopolymer Poly(isopren-block-ethylenoxid) gelang auch die Darstellung von mesoporösen Materialien, die die komplexen Morphologien der Gyroid- und Doppeldiamant-Struktur nachbilden [146]. Tatsächlich wurde auch erstmals das Auftreten der oft beschriebenen und nie in einer reinen Blockcopolymerphase verifizierten Im $\bar{3}m$ -Symmetrie der plumber's nightmare Morphologie bewiesen (Abb. 34).

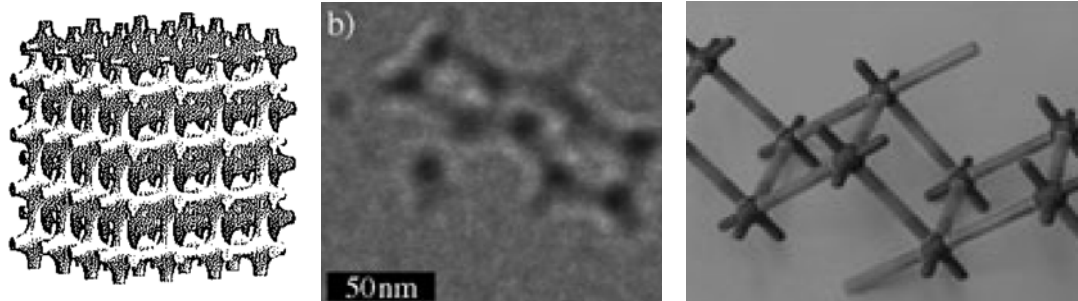


Abbildung 34: Bicontinuierliche plumber's nightmare Morphologie. Links: Skelettstruktur mit 37 vol% Silica-Netzwerk, Mitte: TEM-Aufnahmen eines Bruchstücks, rechts: Bead-Stick-Modell als Visualisierungshilfe, aus Ref. [147].

Werden Blockcopolymere verwendet, die einen Block enthalten, der selbst als Precursor für eine anorganische Phase dienen kann, können weitere Strukturen erzeugt werden [148]. Der Effekt einer chemischen Bindung zwischen organischer und anorganischer Phase führt zur Einschränkung der Freiheitsgrade zur Ausbildung der anorganischen Phase, so dass diese nicht nur in eine bestimmte Richtung dirigiert, sondern in diese Richtung gezwungen werden.

A. H. E. Müller erzeugte über dicht gepfropfte Bürstenstrukturen mit Seitenarmen, die im inneren Bereich aus dem Silica-Precursor-Monomer Acryloylpropyl-trimethoxysilan, im äußeren Bereich aus Ethylenglycolmethacrylat-Einheiten aufgebaut wurden, wasserlösliche Nanostrukturen. Über einen weiteren Schritt der Pyrolyse konnten aus diesen vollständig anorganische Silica-Nanodrähte dargestellt werden [149]. Chemische Struktur und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der wasserlöslichen Strukturen sind in Abb. 35 reproduziert.

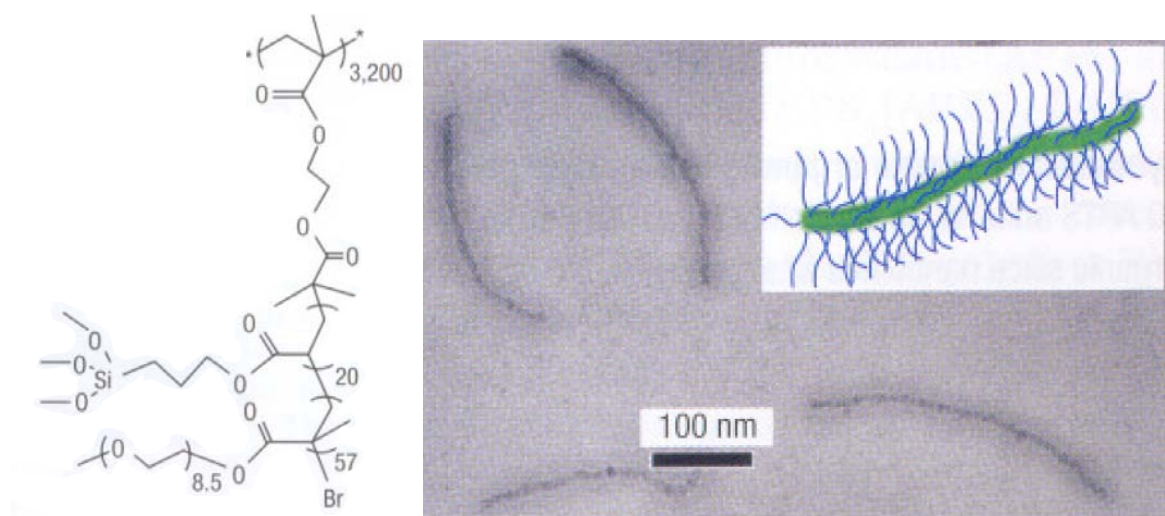


Abbildung 35: Bürstenförmiges Pfropfcopolymer mit Polyethylenglycolrückgrat und Seitenarmen mit Blockstruktur Poly(acryloylpropyltrimethoxysilan-block-ethylen-glycolmethacrylat), links, und TEM-Aufnahme der wasserlöslichen Silica-Nanowires, rechts, mit Einschub der schematischen Molekülstruktur, aus Ref. [149].

2.5 Wichtige analytische Methoden zur Charakterisierung von Blockcopolymeren

2.5.1 Chromatografie von Copolymeren

Die Trennung makromolekularer Substanzgemische nach ihrem hydrodynamischen Volumen wird als Größenausschlusschromatografie (size exclusion chromatography oder SEC) bezeichnet und ist eine Standardmethode zur Ermittlung von Molmassen und Verteilungen. Die Bezeichnung Gelpermeationschromatografie (GPC) geht zurück auf die Entwicklung spezieller stationärer Phasen auf Basis vernetzter Polystyrene durch J. C. Moore bei der Dow Chemical Company im Jahre 1964. Andere stationäre Phasen bestehen beispielsweise aus Silicagelen, die wesentlich robuster gegenüber Druckschwankungen oder Lösungsmittelwechsel sind als organische Netzwerke. Die stationäre Phase geht im Idealfall keine adsorptiven Wechselwirkungen mit dem Analyten ein und es erfolgt eine Trennung ausschließlich aufgrund von Größenunterschieden [150].

Molmassen werden in der Regel als Relativwerte über Kalibrierreihen von engverteilten Standard-Polymeren erhalten. Absolutwerte können nur über statische Lichtstreuung bzw. über Lichtstreuendetektoren oder unter Berücksichtigung der empirischen gefundenen Beziehung von Molmasse, Grenzviskosität und hydrodynamischem Volumen durch Kombination der Standard-Brechungsindex-Detektoren mit einem Viskositätsdetektor über eine universelle Kalibrierung nach Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada berechnet werden [151].

Lineare Polymere des Polymerisationsgrades N nehmen ein größeres hydrodynamisches Volumen ein als verzweigte mit N Monomerbausteinen desselben Typs, und diese wiederum ein größeres hydrodynamisches Volumen als dendritische Strukturen. Seitenketten, z. B. solche, die als lange Alkylestergruppen in Alkyl(meth)acrylaten vorkommen, oder andere langkettige Substituenten an Styrenen, etc., führen prinzipiell zur Versteifung der Polymerkette und erhöhen somit das hydrodynamische Volumen des Moleküls ebenfalls drastisch. In Blockcopolymeren können all diese Effekte ggf. auch gegenläufig die Elutionszeit beeinflussen. Zudem kommt erschwerend hinzu, dass je nach Synthesemethode Copolymere auch hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nicht einheitlich vorliegen müssen, so dass u. U. zu einer bestimmten Elutionszeit alle Moleküle einer Größe, nicht aber einer Zusammensetzung eluiert werden.

Flüssigkeitschromatographie unter einschränkenden Bedingungen der Desorption (liquid chromatography under limiting conditions of desorption LC LCD)

Die klassische Größenausschlusschromatografie trennt idealerweise ausschließlich nach entropiegesteuertem Mechanismus, d. h. ein Molekül passiert kleine Poren der stationären Phase und legt einen langen Weg über die Säule zurück, oder das Molekül kann aus geometrischen Gründen nicht in die kleinen Poren eindringen und läuft zügig an ihnen vorbei. Werden enthalpische Wechselwirkungen aber z. B. über die Wahl des Lösungsmittels nicht ausgeschlossen, können Adsorptionseffekte wesentlichen Einfluss auf die Elutionszeit des Analyten nehmen oder sogar dazu führen, dass das Polymer dauerhaft am Säulenmaterial physikalisch adsorbiert wird [152]. Chemisorption sollte zum Schutz der stationären Phase für alle chromatographischen Verfahren ausgeschlossen werden.

Unmittelbar am Übergang von Größenausschluss- zu Adsorptionseffekten eluiert ein Polymer unabhängig von seiner Molmasse, während ein zweites Polymer von chemisch verschiedener Natur je nach Struktur entweder nach entropisch oder nach enthalpisch

dominierten Mechanismen an der stationären Phase zurückgehalten wird und verzögert eluiert. Unter diesen **kritischen** Bedingungen (liquid chromatography under critical conditions LC CC) enthalpischer Wechselwirkungen können Polymere verschiedener Zusammensetzungen voneinander getrennt werden, was diese Methode sehr interessant für die Analyse von Blockcopolymeren macht. Grundlegende Arbeiten hierzu wurden von Belenkii et al. 1975 veröffentlicht [153]. Experimentelle Bedingungen bzgl. Temperatur und Eluentzusammensetzung müssen allerdings sehr exakt an jedes Polymersystem angepasst werden und können in der Praxis die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erschweren. Verschiedene Arbeitsgruppen arbeiten daher mit leicht modifizierten Versionen der LC CC. Chang beispielsweise nutzt die Temperaturabhängigkeit enthalpischer Wechselwirkungen (temperature gradient interaction chromatography, TGIC [154]) und ist somit in der Lage, über Temperaurgradienten Makromoleküle nach Molmasse und Polymerblends nach ihren chemisch verschiedenen Komponenten zu trennen. Für Blockcopolymergemische gelingt die Abtrennung der nicht enthalpisch wechselwirkenden Homopolymeranteile unter klassischem Ausschlussmechanismus, gefolgt von den Blockcopolymeren mit enthalpisch wechselwirkendem Block durch steigende Temperatur. Desorption der adsorbierten Homopolymeranteile kann durch Änderung der Eluentzusammensetzung erfolgen.

Eine andere von Berek und Mitarbeitern in Bratislava genutzte Methode der chromatographischen Trennung synthetischer Polymere basiert auf den **einschränkenden** Bedingungen enthalpischer Wechselwirkungen (limiting conditions LC) [155].

Entropieeffekte bewirken, dass kleine Moleküle langsamer über die stationäre Phase laufen als große, treten zusätzlich enthalpische Wechselwirkungen auf, erhöht sich ihre Elutionszeit weiter. Makromoleküle eluieren dagegen nach einem Größenausschlussmechanismus sehr schnell und erst durch das Auftreten von enthalpischen Wechselwirkungen wird ihre Elution verzögert. Lösungsmittelmoleküle können gezielt zur Verstärkung (Adsorli) oder zur Unterdrückung (Desorli) der adsorptiven Wechselwirkungen zwischen Polymer und stationärer Phase eingesetzt werden.

Bei der LC LCD werden mit zeitlichem Versatz zur Probe Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische eingespritzt, die wesentlich langsamer als die Polymermoleküle über die stationäre Phase wandern [156]. Diese dienen als Barriere zwischen zwei Bereichen, in denen die Summe von Größenausschluss- und Adsorptionseffekten sich stark ändern.

So können Moleküle in einem Schritt zunächst nach chemischer Zusammensetzung und nach Passieren einer geeignet gewählten Barriere schließlich nach ihrer Molmasse getrennt werden. Insbesondere für die Synthese von Blockcopolymeren ist dieses analytische Verfahren hilfreich, weil mit sehr viel größerer Genauigkeit Aussagen über die Reinheit der Produkte getroffen werden können. Berek konnte auf diese Weise zeigen, dass in vielen nach anionischen Mechanismen erhaltenen Blockcopolymeren z. T. nicht zu vernachlässigende Anteile der entsprechenden Homopolymere (parent homopolymers) enthalten sind, die durch Standard-GPC-Experimente nicht nachweisbar sind [157].

2.5.2 Röntgenstrukturanalyse von Polymeren mit regelmäßiger Morphologie

Voraussetzung für die Nutzung von Röntgenstrahlen zur Strukturaufklärung ist deren Wechselwirkung mit dem zu untersuchenden Material, d. h. in erster Linie mit den Elektronen(hüllen) der Atome bzw. Moleküle. Dabei unterscheidet man zwischen Absorptionseffekten und ihren Folgeerscheinungen, und Streueffekten wie Brechung und Beugung. Die Absorption spielt eine wichtige Rolle bei röntgenspektroskopischen

Methoden. Zur Untersuchung der Strukturen und Morphologien von Polymeren sind die Wechselwirkungen Streuung und Beugung wichtig. Bei qualitativen Analysen kann die Absorption in erster Näherung vernachlässigt werden [158].

Die Streuung der Röntgenstrahlen erfolgt an jedem Streuzentrum (auf submolekularer Skala können das z. B. die Monomerbausteine sein). Liegt dem untersuchten System keine räumliche Fernordnung zugrunde, überlagern die gestreuten Strahlen in alle Raumrichtungen entsprechend ihrer Phasenbeziehungen. Man erhält somit für amorphe Polymere (und Schmelzen) die typische Streukurve (amorphes Halo), die die Abstandsstatistik der Streuzentren widerspiegelt.

Im idealen Kristall als Struktur mit exzellenter Fernordnung lassen sich Netzebenen als Schnitte mit gleichem Belegungsmuster der Streuzentren (Gitterpunkte) und gleichem Abstand d durch den Kristall konstruieren. Die Beugung bzw. (selektive) Reflexion wird anschaulich, wenn der Winkel des gebeugten (bzw. reflektierten) Strahls der Bragg'schen Gleichung (Gl. 13) für die verwendete Wellenlänge λ genügt. Nur unter ganz bestimmten Winkeln Θ (= Einfallswinkel und Reflexionswinkel für die erste Beugungsordnung $n = 1$; der Streuwinkel entspricht 2Θ) ergibt sich konstruktive Interferenz, die dann als ein Reflex mit entsprechender Streuintensität beobachtet werden kann [159].

$$2d \sin \Theta = n\lambda$$

Gleichung 13

Im Unterschied zum idealen Kristall mit perfekter Anordnung von Atomen in alle Raumrichtungen findet man in Polymeren meist weniger perfekte Ordnungsprinzipien auf völlig unterschiedlichen Längenskalen. Die betrachteten Blockcopolymere mit der Fähigkeit zur Mikrophasenseparation bilden teilweise sehr regelmäßige Strukturen mit ein-, zwei- oder dreidimensionaler Geometrie aus, die sich über etwa zehn bis oft mehr als 100 nm ausdehnen können. Bei unveränderter Wellenlänge können Reflexe von Netzebenen mit Abständen dieser Größenordnung bei sehr kleinen Winkeln Θ beobachtet werden. Abb. 36 zeigt nochmals die Beziehungen zwischen Streuvektor \vec{q} , den Strahlenvektoren \vec{s}_0, \vec{s} und der betreffenden Netzebene im reziproken Raum sowie den Zusammenhang zur Bragg'schen Gleichung [160].

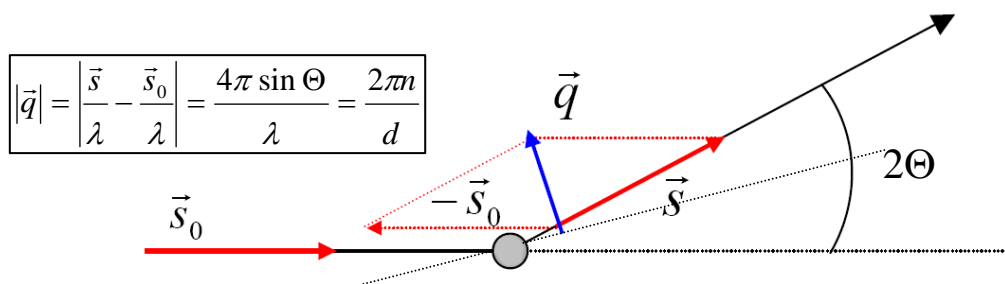


Abbildung 36: Konstruktion des Streuvektors \vec{q} aus den Einheitsvektoren von einfallendem und ausfallendem Strahl \vec{s}_0, \vec{s} .

Die Amplitude der gestreuten Wellen kann als Fourier-Transformation der Elektronendichteverteilung im reziproken Raum ausgedrückt werden. Aus dem Produkt von Formfaktor $P(q)$, der die Form der Streuzentren berücksichtigt, und dem Gitter- oder Strukturfaktor $S(q)$, der die Anordnung der Streuzentren zueinander beschreibt, folgt für die Streuintensität $I(q)$ schließlich

$$I(q) \sim P(q) \cdot S(q)$$

Gleichung 14

In einem typischen Streudiagramm wird üblicherweise die Streuintensität I als Funktion von q aufgetragen. In Systemen ohne Vorzugsorientierung kann über alle Sektoren Φ des Winkels Θ in der Detektorebene integriert werden, um Signalverbesserung zu erzielen. In Systemen mit Vorzugsorientierung, beispielsweise in einem lamellaren System mit sehr ausgeprägter Fernordnung, kann die Orientierung der Struktur zum Primärstrahl über die Positionen der maximalen Reflexion entlang der resultierenden Scherrer-Kreise ermittelt werden.

Die Intensitätsmaxima korrelieren mit den Gitterfaktoren und liefern unmittelbar Abstandswerte der Einheitszelle. Aus der relativen Lage der Maxima zueinander folgt die Symmetrie der Einheitszelle, so dass mit dem Auftreten höherer Beugungsordnungen eine Aussage über die Morphologie eines Blockcopolymeren getroffen werden kann. Die Positionen höherer Beugungsordnungen folgen einfachen mathematischen Regeln und es gilt:

$$\begin{aligned} q_{hkl}/q_{100} &= 1, 2, 3, 4, 5, \dots && \text{für lamellare Strukturen,} \\ q_{hkl}/q_{100} &= 1, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7}, \sqrt{9}, \dots && \text{für hexagonal gepackte Zylinder und} \\ q_{hkl}/q_{110} &= 1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{5}, \dots && \text{für Kugeln mit kubisch raumzentrierter Symmetrie [13].} \end{aligned}$$

Als indirekte Methode kann die Röntgenstreuung Informationen über Symmetrie und Abstände der untersuchten Grenzflächen liefern, nicht aber über die chemische Zusammensetzung der Phasen.

Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfallswinkel (GISAXS)

Strukturierte Substanzen bilden in der eingeschränkten Geometrie eines dünnen Filmes wesentlich leichter Vorzugsorientierungen aus als in Substanz. Informationen über Abstände und Symmetrien der Strukturen können durch klassische Streuexperimente in Transmissionsgeometrie ermittelt werden. Eine Orientierung von Strukturen parallel oder senkrecht zum Substrat kann durch die spezielle Versuchsführung des GISAXS-Experimentes bestimmt werden.

Die Methode GISAXS kombiniert das herkömmliche SAXS-Experiment mit dem Prinzip der Reflektometrie. Bei der Röntgenreflektometrie nutzt man das winkelabhängige Reflexionsverhalten in polymeren Schichten und charakterisiert deren Schichtdicken über die sogenannten Kiessig-Ringe, die als Modulationen der über den Einfallswinkel verfolgten Intensität in Reflexionsgeometrie beobachtet werden. Sie resultieren aus konstruktiven und destruktiven Interferenzen von an verschiedenen Schichten reflektierten Strahlen. Es folgt eine hohe Oberflächensensitivität und der Einfluss aller Grenzflächen mit entsprechenden Rauigkeiten sowohl auf die Reflektivität als auch auf das Muster der gestreuten Strahlen.

Das Reflexionsverhalten von Röntgenstrahlung an Grenzflächen kondensierter Materie führt bei einem streifenden Einfallswinkel kleiner dem kritischen Winkel α_c zu äußerer Totalreflexion. Dies folgt aus dem komplexen Brechungsindex n ($\text{Im} n < 1$) nach

$$n = 1 - \delta - i\beta$$

Gleichung 15

mit $\delta = \lambda^2 \rho_{\text{el}} r_{\text{el}} / 2\pi$ und $\beta = \lambda \mu / 4\pi$ und der relativen Elektronendichte ρ_{el} , dem klassischen Elektronenradius $r_{\text{el}} = 2,85 \times 10^{-15} \text{ m}$ und dem Schwächungskoeffizienten $\mu(\lambda)$.

Kritische Einfallswinkel typischer Polymere liegen bei $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung in Größenordnungen von $0,1$ bis $0,2^\circ$, für das gebräuchliche Siliciumsubstrat mit natürlicher Oxidschicht bei $0,22^\circ$ [161].

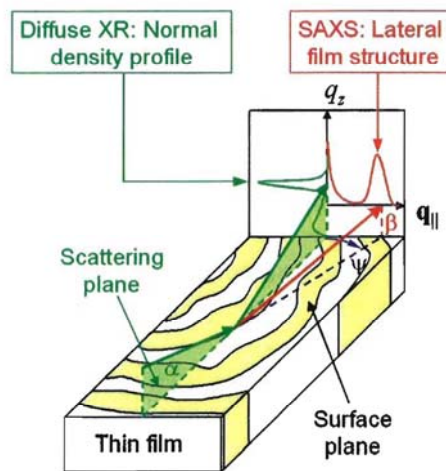


Abbildung 37: Schematische Darstellung der Versuchsführung eines GISAXS-Experimentes nach Ref. [162].

Im Vergleich zu herkömmlichen Röntgenstreuexperimenten erfordert die Methode des GISAXS an Polymeren hohe Strahlintensitäten (Synchrotronstrahlung) und die Kollimation des Primärstrahls auf einen möglichst kleinen Punkt. Sie stellt eine nützliche Erweiterung der klassischen Röntgenkleinwinkelstreuung dar, die im Gegensatz zu direkt strukturabbildenden Verfahren wie AFM auch Informationen über Strukturen geben kann, die unterhalb der unmittelbaren Oberfläche verborgen liegen. Bedingt durch die spezielle Strahlengeometrie werden diese mit guter statistischer Genauigkeit erfasst.

Charakteristische Schnitte im zweidimensionalen Streumuster zeigen die verschiedenen Aspekte der zugrundeliegenden Phasenmorphologie. Als Out-of-plane-Scan (für variierende q_z) wird das Intensitätsprofil der gestreuten Röntgenstrahlen als Funktion von $q_{||}$ bezeichnet. Aus diesen Scans können Informationen über die Phasenmorphologie im Volumen des Filmes gewonnen werden, wenn die relativen Peakpositionen mit dem Verhalten des entsprechenden Gitterfaktors beschrieben werden können. In-plane-Scans erfolgen senkrecht dazu bzw. dem Namen nach *in* der Streuebene, wobei für den Spezialfall $q_{||} = 0$ die Bezeichnung Detektor-Scan gebräuchlich ist. Insbesondere aus diesem werden Informationen über das Tiefenprofil des Filmes abgeleitet. Die Interpretation der Intensitätsverteilung (für verschiedene Einfallswinkel α_i) ist sehr aufwändig und kann z. B. mithilfe des Modells gestörter Wellen in Born'scher Näherung (DWBA) durchgeführt werden. Im allgemeinen ist der Detektor-Scan durch die intensiven Maxima von Yoneda-Peak (Ausfallswinkel $\alpha_f = \alpha_c$) und spekularem Peak ($\alpha_f = \alpha_i$) geprägt [163].

2.5.3 Dielektrische Untersuchungen an Polymeren

Werden ungleichnamige Ladungen räumlich voneinander getrennt, kann ein Dipolmoment beobachtet werden. Aufgrund von Elektronegativitätsdifferenzen können unsymmetrische Moleküle ein permanentes Dipolmoment ausbilden.

Im Unterschied zu einfachen niedermolekularen Substanzen ohne höhere Symmetrie, in denen dieses Dipolmoment in der Regel durch einen einzigen Vektorpfeil dargestellt werden kann, können sich die Einzeldipole eines Polymers entlang der Polymerkette in

verschiedenen Richtungen orientieren. Nach Stockmayer werden drei Klassen von Polymeren unterschieden, in denen sich die Einzeldipolmomente parallel zum Polymerrückgrat, senkrecht zu diesem oder über relativ flexible Seitenketten erstrecken [164], vgl. Abb. 38. Polyacrylate und –methacrylate werden letzterer Klasse zugeordnet.

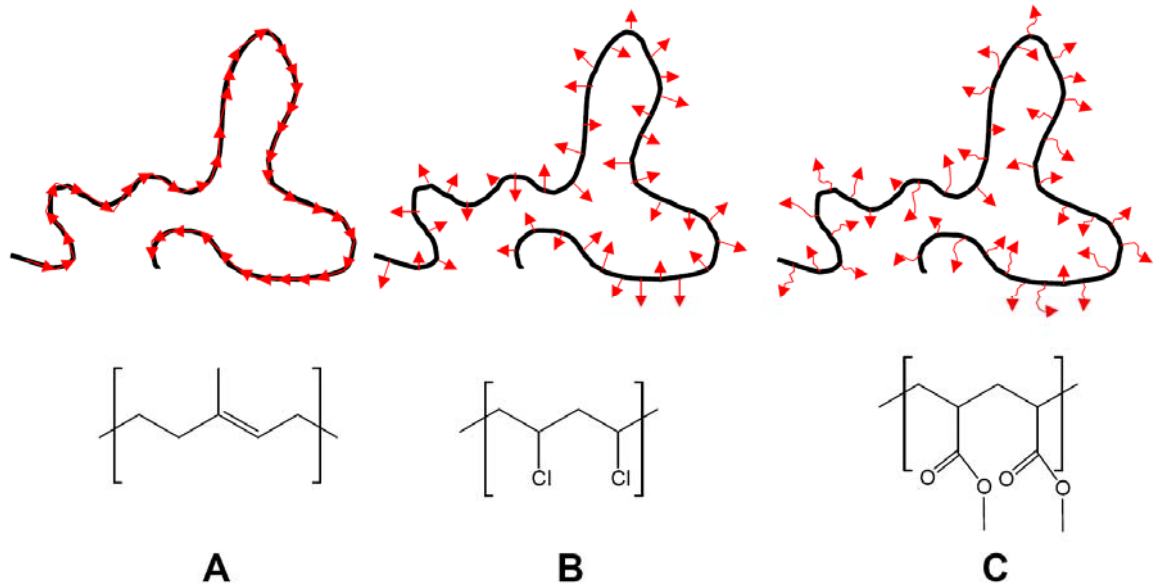


Abbildung 38: Schematische Darstellung der drei Polymerklassen nach Stockmayer [165] mit Beispiel-Polymeren.

Das dynamische Verhalten von Polymeren ist sehr komplex. Im einfachsten Fall – wir beschränken unsere Betrachtungen auf amorphe Makromoleküle – erfolgt die Bewegung einzelner Atome und einzelner Gruppen auf sehr engem Raum. Bei entsprechender Energiezufuhr können einzelne Kettensegmente in Bewegung geraten, schließlich werden kooperative Bewegungen von Kettensegmenten bis hin zur Bewegung der gesamten Kette ausgeführt (Abb. 39). Diese Prozesse unterscheiden sich in ihrer räumlichen Ausdehnung, aber auch in ihrer Geschwindigkeit. Sie werden mit fortlaufenden griechischen Buchstaben bezeichnet, α für den langsamsten und räumlich anspruchsvollsten Prozess, β für den nächstschnelleren, γ für sehr schnelle und lokal eingegrenzte Bewegungen wie z. B. Polymerseitenkettenbewegungen. Als α -Relaxation bezeichnet man üblicherweise die Bewegung von Kettensegmenten, die auch als dynamischer Glasübergang betrachtet wird. Der Zusammenhang von kooperativen und lokalen Bewegungen ist bis heute nicht vollständig geklärt [166].

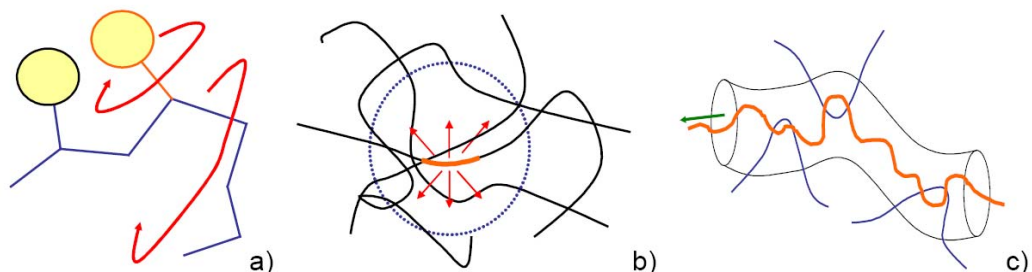


Abbildung 39: Schematische Darstellung möglicher Bewegungen in Polymeren, a) lokale, schnelle Bewegungen (β , γ , δ , ...), b) kooperative Segmentbewegungen (α) und c) weiter verlangsamte Prozesse im Zusammenhang mit Verschlaufungen, Vernetzungspunkten, etc. Nach Ref. [167].

Da die Bewegung einer polaren Polymerkette zwangsläufig mit einer Bewegung der Einzeldipole und des Gesamtdipolmoments verbunden ist, stellt die dielektrische

Relaxationsspektroskopie eine sehr effektive Methode zur Verfolgung dieser dynamischen Prozesse dar.

Zum Verständnis sind einige theoretische Grundlagen zu erläutern [168].

Die Polarisation $\vec{P}(\omega)$ eines Körpers bei angelegtem äußeren elektrischen Wechselstromfeld $\vec{E}(\omega)$ mit der Kreisfrequenz ω , $f = 2\pi\omega$ ergibt sich nach Gl. 16 aus dem Produkt der dielektrischen Funktion $\varepsilon^*(\omega)$, der Dielektrizitätskonstante im Vakuum, $\varepsilon_{vac} = 8,85 \times 10^{-12} \text{ AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$ und dem angelegten elektrischen Feld.

$$\vec{P}(\omega) = (\varepsilon^*(\omega) - 1) \varepsilon_{vac} \vec{E}(\omega) \quad \text{Gleichung 16}$$

Die dielektrische Funktion $\varepsilon^*(\omega)$ ist eine komplexe Funktion und setzt sich entsprechend Gl. 17 aus einem Real- und einem Imaginär- oder Verlustteil (mit $i = \sqrt{-1}$) zusammen:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad \text{Gleichung 17}$$

Die komplexe dielektrische Funktion ist temperatur- und druckabhängig und charakteristisch für eine Substanz mit gegebener chemischer Struktur. Der Realteil der dielektrischen Funktion ε' wird im allgemeinen als die reversibel gespeicherte Energie der Probe interpretiert, während der Imaginärteil ε'' der Energie entspricht, die in jedem Zyklus verloren geht. Beide sind miteinander über die Kramers-Kronig-Beziehung (Gl. 18 und 19) verknüpft:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon''(\omega_1)}{\omega_1 - \omega} d\omega_1; \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon'(\omega_1)}{\omega_1 - \omega} d\omega_1 \quad \text{Gleichungen 18, 19}$$

Diese Beziehungen verdeutlichen, dass $\varepsilon'(\omega)$ und $\varepsilon''(\omega)$ prinzipiell dieselben Informationen liefern. Ein Relaxationsprozess, der in der grafischen Darstellung von $\varepsilon'(\omega)$ gegen die Frequenz als eine Stufe erkennbar ist, stellt sich in der Auftragung von $\varepsilon''(\omega)$ als ein Kurvenmaximum dar. Man kann auch sagen, dass der Verlustteil der Funktion dem Betrag der Ableitung des Realteils entspricht. In Abb. 40 sind Verlust- und Realteil der dielektrischen Funktion schematisch wiedergegeben.

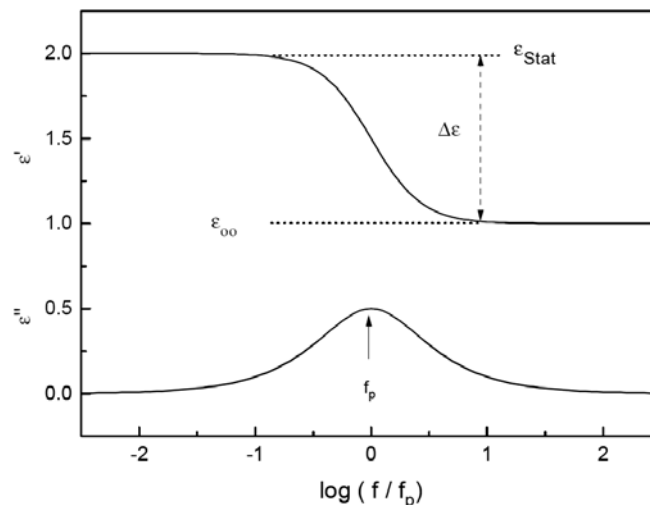


Abbildung 40: Schematische Darstellung von $\varepsilon'(\omega)$ und $\varepsilon''(\omega)$, aus Ref. [164].

Die oben erläuterten Zusammenhänge geben die Abhängigkeit der dielektrischen Funktion von der Frequenz wieder. Aus praktischen Gründen ist die Versuchsführung zur Aufnahme eines dielektrischen Relaxationsspektrums in der Regel isotherm, d. h. bei konstanter Temperatur werden alle gewünschten Frequenzen untersucht, bevor schrittweise die Temperatur erhöht wird und jeweils neue Frequenzscans erfolgen. Prinzipiell kann man auch umgekehrt vorgehen und isochronal arbeiten. Man vermeidet das isochronale Vorgehen jedoch zum einen aus Zeitgründen, zum anderen, um die thermische Belastung der Probe gering zu halten.

Die Untersuchungsgröße der dielektrischen Relaxationsspektroskopie (DRS) ist der komplexe Wechselstromwiderstand oder die Impedanz $Z^*(\omega)$ eines Kondensators, der zwischen den planparallelen Elektroden mit der zu untersuchenden Probe als Dielektrikum bestückt wird. Aus der Impedanz kann die komplexe dielektrische Funktion mit sinusförmigem äußerem elektrischen Feld $E^*(\omega)$, der komplexen Stromdichte $J^*(\omega)$ und der Vakuumkapazität des Kondensators C_0 nach Gl. 20 berechnet werden.

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{J^*(\omega)}{i\omega\varepsilon_0 E^*(\omega)} = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)C_0} \quad \text{Gleichung 20}$$

Was passiert nun also auf molekularer Ebene in der Probe, wenn ein elektrisches Feld mit sich ständig ändernder Orientierung anliegt? Beginnend bei tiefen Temperaturen ist die Beweglichkeit von Polymerketten als eher eingeschränkt zu betrachten. Die Substanz, sofern es sich um eine amorphe Probe handelt, liegt im glasartigen Zustand vor, Bewegungen sind natürlich auf atomarer, gegebenenfalls auf der Ebene einzelner Ketten-segmente zu erwarten, keinesfalls aber auf der Längenskala ganzer Polymerketten, deren Beweglichkeit unterhalb des Glasüberganges vollkommen eingefroren ist. Das äußere elektrische Feld ändert nun fortlaufend sein Vorzeichen, und die in der Probe befindlichen Dipole sind bestrebt, sich nach dieser Orientierung auszurichten. Bei hohen Frequenzen wird die Mehrzahl der Dipole aufgrund mangelnder Beweglichkeit der andauernden Umorientierung nicht folgen können, erst bei der Resonanzfrequenz ist die Zeit zwischen zwei Vorzeichenwechseln des umgebenden Feldes ausreichend, um die jeweiligen Dipole nach ihm auszurichten. Dies führt zu einem messbaren Stromfluss und somit zu einem Anstieg der komplexen Probenimpedanz $Z^*(\omega)$.

Eine Analyse der Funktion kann nach verschiedenen Verfahren durchgeführt werden, einige Beispiele sind die Gleichungen nach Cole-Cole, Cole-Davidson oder Fuoss-Kirkwood. Eine sehr flexible Form einer Modellfunktion stellt die Gl. 21 von Havriliak und Negami (HN) dar, nach der Peakform und Peaksymmetrie Berücksichtigung finden.

$$\varepsilon_{HN}^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{\beta_{HN}})^{\gamma_{HN}}} \quad \text{Gleichung 21}$$

β_{HN} und γ_{HN} stellen in dieser Funktion die sogenannten fraktionalen Formparameter dar, die (bei Auftragung $\log \varepsilon''$ vs. $\log \omega$) direkt mit dem Anstieg der Verlustkurve der dielektrischen Funktion in unmittelbarer Nähe des Peaks der Relaxationszeit τ_{HN} verknüpft sind [169].

Thermisch stimulierter Depolarisationsstrom (Thermally stimulated depolarization current, TSDC)

Die Messmethode TSDC (thermally stimulated depolarization current) beruht auf ganz ähnlichen Prinzipien wie die DRS. Der wesentliche Unterschied liegt darin, dass mit Gleichstrom gearbeitet wird, d. h. das verwendete elektrische Feld ändert seine Orientierung nicht. Die Frequenz f geht somit gegen null, und es kann gezeigt werden, dass für lokale Relaxationsprozesse mit Aktivierungsenergien E_a von 40 bis 250 kJ/mol bei der Temperatur T_m eine Äquivalentfrequenz von $f_e = E_a r / (2\pi R T_m^2)$ mit der Heizrate $r = dT/dt$ und der Gaskonstanten R in der Größenordnung von 10^{-3} Hz angenommen werden kann [170]. Diese Information gewinnt an Bedeutung, wenn die Ergebnisse von TSDC-Experimenten mit denen aus DRS-Experimenten verglichen und in ein Arrhenius-Diagramm eingefügt werden sollen.

Das zu untersuchende Dielektrikum wird durch Erhöhung der Temperatur einige Kelvin über die Glasübergangstemperatur hinaus in einen Zustand versetzt, in dem die Polymerketten sehr beweglich sind. Dies ist die Voraussetzung dafür, dass die Mehrzahl aller Dipole sich entsprechend des angelegten elektrischen Feldes orientieren kann. Möchte man schnelle Bewegungen untersuchen, polarisiert man die Probe knapp oberhalb der Temperatur, bei der die entsprechende Relaxation erwartet wird. Bei angelegtem elektrischen Feld wird dann der Kondensator langsam abgekühlt und die Bewegung der entsprechenden Dipole in Einklang mit dem äußeren Feld eingefroren. Alle Dipole, die zum Zeitpunkt der Polarisation bei der entsprechenden Polarisations-temperatur beweglich vorlagen, haben sich nun entsprechend des äußeren Feldes orientiert und wurden in diesem Zustand eingefroren. Beginnt man, die Temperatur nun langsam wieder anzuheben, so erreicht man irgendwann die Temperatur, bei der erste Bewegungen möglich werden. Erste Dipole fallen zurück in ihren unorientierten Zustand, dies führt zu einem Stromfluss und wird somit messbar. Bei weiterer Temperaturerhöhung werden immer größere Teile der Kette beweglich und fallen in den nichtorientierten Zustand zurück, bis schließlich sämtliche Dipole statistisch verteilt vorliegen und keine Vorzugsorientierung mehr zu beobachten ist.

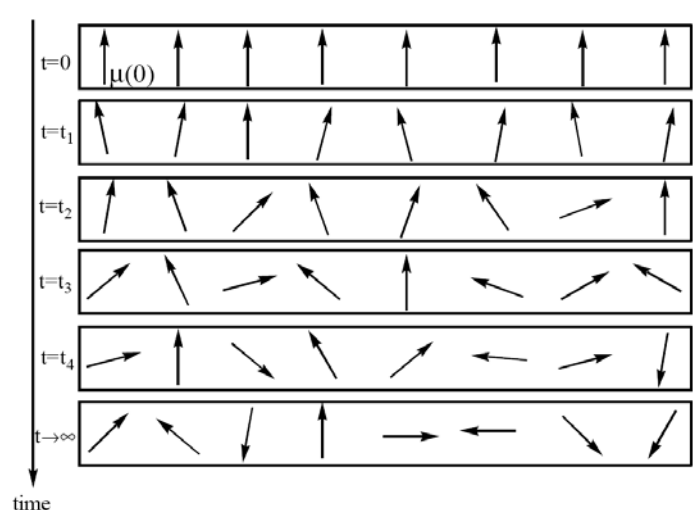


Abbildung 41: Schematische Darstellung der Dipolbewegung. Zum Zeitpunkt $t = 0$ (das entspricht dem Zeitraum der Polarisierung bis unmittelbar vor Beginn des Heizzyklus) liegen alle Dipole (dies ist der Fall, wenn oberhalb von T_g polarisiert wird, andernfalls orientieren sich nur alle beweglichen Dipole) entsprechend des äußeren elektrischen Feldes orientiert vor. Mit der Zeit (der ein Heizprogramm unterliegt) fallen die einzelnen Dipolkomponenten wieder in den Ausgangszustand zurück. Aus Ref. [171].

3 Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

3.1 Vorbemerkungen und Ableitung der Synthesestrategie

Die Synthese der in dieser Arbeit präparierten Diblockcopolymere geht zurück auf Untersuchungen von Scherble et al., die Grenzflächen in Blockcopolymeren von deuteriertem PMMA und einer Reihe von n-Alkylmethacrylaten untersuchten [172] (s. Abb. 42). Das Diblockcopolymersystem PPMA-PMMA wurde ausgewählt, weil bereits ausführliche Untersuchungen zu den unfunktionalisierten Blockcopolymeren vorlagen. R. Keska untersuchte Diblockcopolymere von PMMA mit n-Propyl- und n-Pentylmethacrylat hinsichtlich des Phasenverhaltens und der Benetzbarkeit ihrer Oberflächen [10]. Aus dieser Arbeit folgt, dass PPMA-PMMA-Diblockcopolymere trotz eines geringen χ -Parameters von 0,065 sehr gut mikrophasenseparieren, und dass die Mikrophasenseparation in guter Übereinstimmung mit berechneten Phasendiagrammen erfolgt. Für dünne Filme wurde ein Einfluss der Filmdicke auf die Bildung von Terrassen in parallel zum Substrat orientierten Lamellen gefunden. Laterale Lamellenstrukturen konnten für hochmolekulare PPMA-reiche Diblockcopolymere nachgewiesen werden. Die Filmoberfläche wurde von einer wenige nm dünnen Schicht von PPMA aus den PPMA-Blöcken bedeckt.

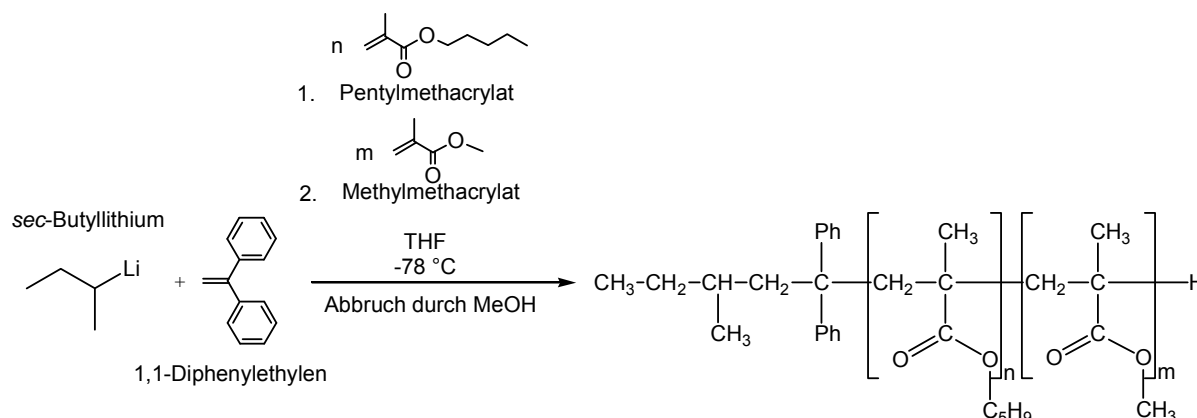


Abbildung 42: Synthese von unfunktionalisierten Diblockcopolymeren nach Budde [172].

In der vorliegenden Arbeit sollte das bereits untersuchte unfunktionalisierte Diblockcopolymersystem um funktionelle Gruppen erweitert und der Einfluss der funktionellen Gruppen auf die Phasenseparation abgeschätzt werden. Die funktionalisierten Alkylmethacrylat-Blockcopolymere sollten als Template für die gerichtete Bildung von Silica-Strukturen durch den Sol-Gel-Prozess einsetzbar sein.

Hierzu sollten die Diblockcopolymere mit funktionellen Gruppen ausgestattet werden, die die Silica-Bildung in eine bestimmte Vorzugsrichtung dirigieren und möglichst selbst an der Sol-Gel-Reaktion teilnehmen, so dass zwischen nanostrukturierter organischer Polymerphase und ausgebildeten Silicadomänen eine chemische Bindung erzeugt wird, die die Struktur stabilisieren kann.

Die funktionelle Gruppe der Wahl war eine Allylfunktion, zum einen wegen der Verwendbarkeit bei der anionischen Polymerisation, da diese im Gegensatz zur Propargylfunktion keine sauren Protonen besitzt, die zu Terminierungsreaktionen der lebenden Polyanionen führen, zum anderen wegen der Möglichkeit ihrer chemischen

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

Umwandlung, vgl. Abb. 43. C=C-Doppelbindungen lassen sich relativ leicht in eine ganze Reihe unterschiedlicher funktioneller Gruppen umwandeln, s. Kap. 2.2.1.2, u. a. auch in Hydroxylfunktionen, die die Hydrophilie der Polyalkylmethacrylatketten erhöhen und die Wechselwirkung mit hydrophilen Nanopartikeln verbessern können. Außerdem können Alkohole und somit ggf. auch hydroxylfunktionalisierte Polymerketten an Sol-Gel-Reaktionen teilnehmen. Zur Erhöhung der Reaktivität kann die Hydroxylfunktion auch problemlos in eine Alkoxysilylfunktion überführt werden.

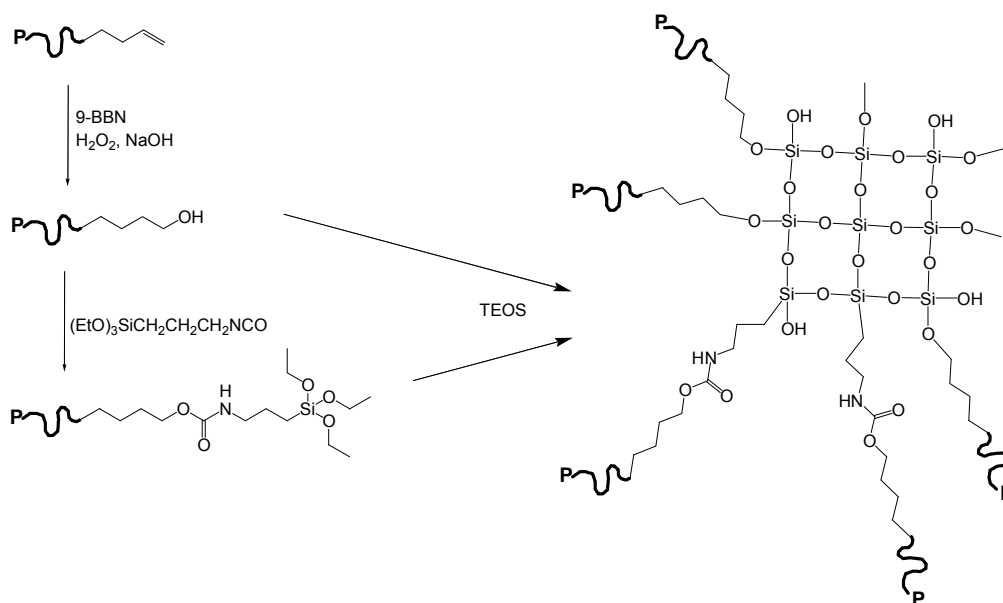


Abbildung 43: Transformation von Allylfunktionen und nachfolgende Reaktion mit TEOS.

Prinzipielle Möglichkeiten zur Erzeugung funktioneller Gruppen in Abhängigkeit von der Anzahl der funktionellen Gruppen und ihrer Position entlang der Polymerkette wurden in Kap. 2.2.1.2 beschrieben. Im speziellen Fall der Allylfunktionalisierung wurden drei Varianten ausgewählt, mittels derer funktionelle Gruppen am Kettenanfang, statistisch über die Kette oder einen Block der Kette verteilt und am Kettenende angeknüpft werden können.

Durch den Einsatz eines funktionellen Initiators, Allyllithium, erhält man exakt eine Allylfunktion am Kettenanfang, welcher im Fall der Synthese der genannten Blockcopolymeren dem Anfang der PPMA-Kette entspricht, s. Abb. 44. Ebenfalls exakt eine funktionelle Gruppe am Kettenende, welches im Blockcopolymer dem PMMA-Ende entspricht, erhält man durch den Einsatz geeigneter Endcapper. Für ein allylterminiertes Polyanion kann man das Allylbromid anwenden, wie in Abb. 45 dargestellt. Exakt zwei funktionelle Gruppen an beiden Enden des Diblockcopolymeren erhält man durch Kombination dieser beiden Varianten.

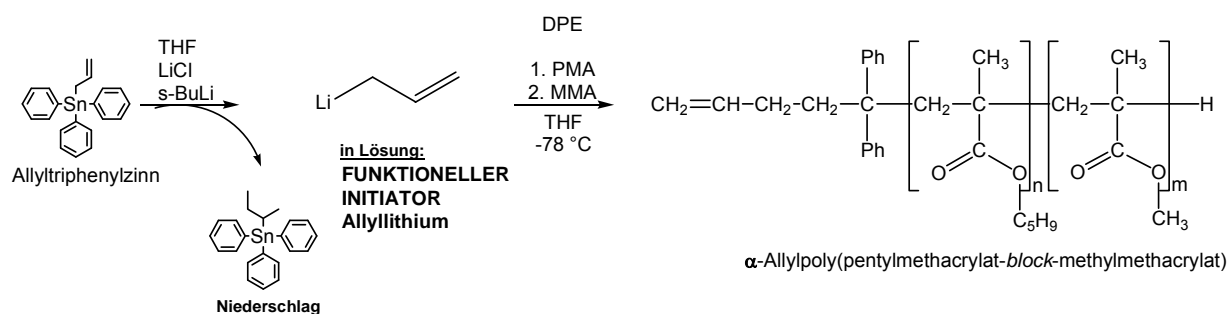


Abbildung 44: Synthese von α -monofunktionalisierten Diblockcopolymeren.

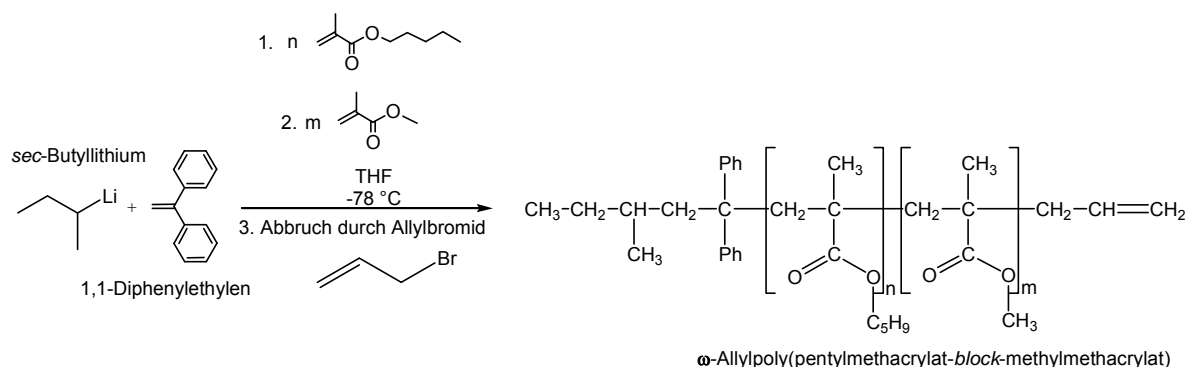


Abbildung 45: Synthese von ω -monofunktionalisierten Diblockcopolymeren.

Multifunktionalisierte Blockcopolymeren können erzeugt werden, indem man Allylmethacrylat-Monomereinheiten in die Kette einbaut. Um nicht ein völlig neues BCP-System zu kreieren, sollten nur einige Allylmethacrylat-Einheiten zwischen den Alkylmethacrylat-Einheiten eingebaut werden. Diese können entweder statistisch über die Kette oder einen Block der Kette verteilt oder zusammenhängend an einem der beiden Kettenenden oder zwischen den beiden Blöcken eingebaut werden. Der Einbau soll durch die Sequenz der Monomerzugabe steuerbar sein. In Abb. 46 ist beispielhaft die sequenzielle Polymerisation von PMA, Allylmethacrylat und MMA dargestellt, welche zu Triblockstrukturen mit einem multifunktionalisierten Mittelblock führt. Durch die Position der funktionellen Gruppen in der Polymerkette soll auch die Lage der funktionellen Gruppen in der mikrophasenseparierten Substanz bestimmt werden, was letztendlich dazu führen sollte, dass die Sol-Gel-Reaktion im Polymer bevorzugt in einem bestimmten Bereich der Probe stattfindet.

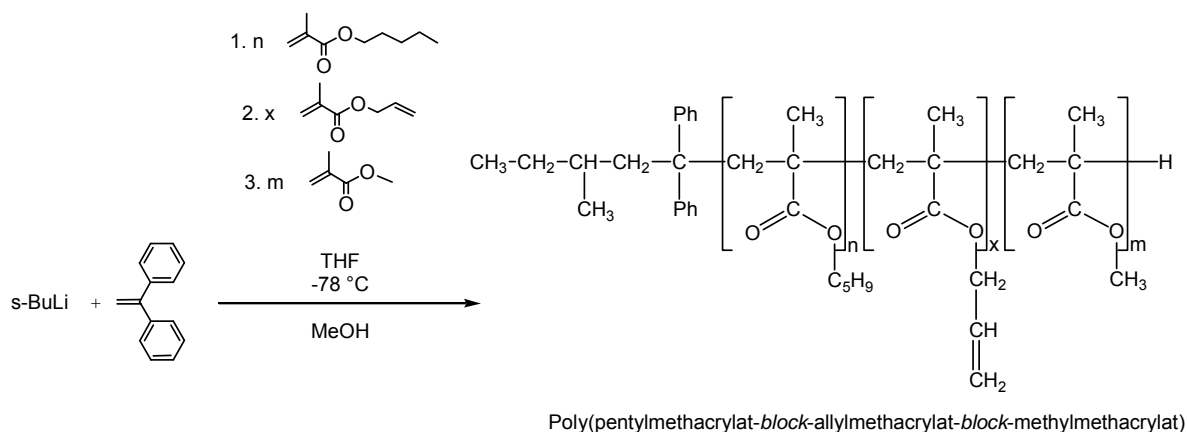


Abbildung 46: Synthese von multifunktionalisierten Di- bzw. Triblockcopolymeren ohne zusätzliche Endgruppen.

Im folgenden sind die Ergebnisse der Synthese der skizzierten Zielblockcopolymerprodukte zusammengestellt.

3.2 Ergebnisse der Blockcopolymersynthese

3.2.1 Diblockcopolymere ohne funktionelle Gruppen

Mittels sequenzieller anionischer Polymerisation von PMA und MMA in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Anwesenheit von LiCl wurden mit dem Initiatorsystem 1,1-Diphenylethylen und s-Butyllithium unfunktionalisierte Diblockcopolymere unterschiedlicher Molmasse und Zusammensetzung erzeugt. Da bereits eine sehr große Zahl unfunktionalisierter Diblockcopolymerproben aus einer vorangegangenen Arbeit [10] zur Verfügung stand, war die Variation von Molmassen und Blocklängenverhältnissen nicht über den gesamten Bereich notwendig. Im Vordergrund stand neben dem Erlernen der Polymerisationsmethode zunächst die Synthese von Proben einer Zusammensetzung PMA/MMA = 40/60 mol/mol, da bei dieser molaren Zusammensetzung Masse- und Volumenfraktionen beider Polymerphasen vergleichbar sind. Im folgenden wurden aber auch eine Reihe von Proben unterschiedlicher Molmasse synthetisiert, die einen geringeren MMA-Anteil aufweisen. Die wichtigsten synthetisierten unfunktionalisierten Diblockcopolymerproben sind in Tab. 2 zusammengestellt. Zur Probenbenennung ist zu sagen, dass es sich bei der Probe PMx jeweils um das Diblockcopolymer PPMA-PMMA mit der Nummer x handelt. PMx-A ist die zugehörige Zwischenprobe, die dem PPMA-Block der Probe PMx entspricht.

Tabelle 2: Unfunktionalisierte Diblockcopolymere.

Proben- bezeichnung	M_n (Theorie)	M_n^* (GPC)	M_w/M_n	Zusammensetzung PMA / MMA [mol%] (Theorie)	Zusammensetzung PMA / MMA [mol%] (NMR)
	[g/mol]	[g/mol]			
PM69	300000	407000	1,09	80 / 20	81 / 19
PM60	10000	15900	1,04	80 / 20	75 / 25
PM01	100000	175000	1,06	80 / 20	74 / 26
PM67	200000	193000	1,17	70 / 30	71 / 29
PM70	200000	184000	1,09	70 / 30	70 / 30
PM05	20000	18000	1,03	70 / 30	68 / 32
PM03	100000	81000	1,04	70 / 30	67 / 33
PM04	100000	65200	1,04	70 / 30	67 / 33
PM59	20000	25700	1,06	70 / 30	67 / 33
PM20	20000	25300	1,03	50 / 50	48 / 52
PM68	50000	78000	1,11	40 / 60	43 / 57
PM08	100000	117000	1,10	40 / 60	42 / 58
PM46	20000	30000	1,16	40 / 60	39 / 61

*relativ zu PMMA-Standards

Anhand der Tabelle wird ersichtlich, dass die anionische Polymerisation eine Methode darstellt, mit der sehr definierte und eng verteilte Polymerproben erhalten werden können. Die Verteilungen sind in der Regel mit Werten $< 1,1$ sehr eng, die Zusammensetzungen entsprechen den Erwartungswerten und die Molmassen sind steuerbar. Es ist festzustellen, dass die Initiatoreffizienz in manchen Ansätzen weit herabgesetzt zu sein scheint, weil möglicherweise noch immer protische Verunreinigungen im System vorhanden waren, während in anderen Ansätzen die erwartete Molmasse die tatsächlich gemessene deutlich übersteigt. Für jeden Ansatz wurde die Initiatoraktivität durch Titration gegen Salzsäure neu bestimmt. Möglicherweise ist die Fehlerquote dieser Titration allerdings höher als angenommen. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass jede erneute Einführung einer Spritzenadel in das Polymerisationsgefäß mit dem Eintrag von Verun-

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

reinigen und damit dem Terminieren aktiver Kettenenden verbunden ist. Dass durch GPC bestimmte Molmassen und theoretisch berechnete Werte nicht übereinstimmen, liegt allerdings vor allem daran, dass die ermittelten Werte nur ganz grobe Orientierungshilfen darstellen, die prinzipiell nicht der realen Molmasse entsprechen können. Die Werte wurden aus einer zuvor angefertigten Kalibrierreihe mit engverteilten PMMAs berechnet und sagen nur aus, dass die jeweilige Probe ein hydrodynamisches Volumen einnimmt, das dem eines linearen PMMAs der genannten molaren Masse entspricht. Entsprechend eines IUPAC-Vorschlages bzgl. der sehr häufig verwendeten Polystyrenstandards kann die über PMMA-Standards ermittelte Molmasse als die PMMA-äquivalente Molmasse bezeichnet werden. Für den PPMA-Block kann eine PMMA-äquivalente Molmasse angegeben werden, für das Diblockcopolymer mit zwei voneinander unabhängigen Verteilungen der Molmasse ergibt sich ein PMMA-äquivalenter Richtwert.

Das Chromatogramm eines Diblockcopolymeren kann Informationen darüber liefern, ob die Polymerisation kontrolliert verlaufen ist. In Abb. 47 sind zwei Proben und die zugehörigen Vorstufen dargestellt, die durch Probennahme vor Zugabe des zweiten Monomeren gewonnen worden sind.

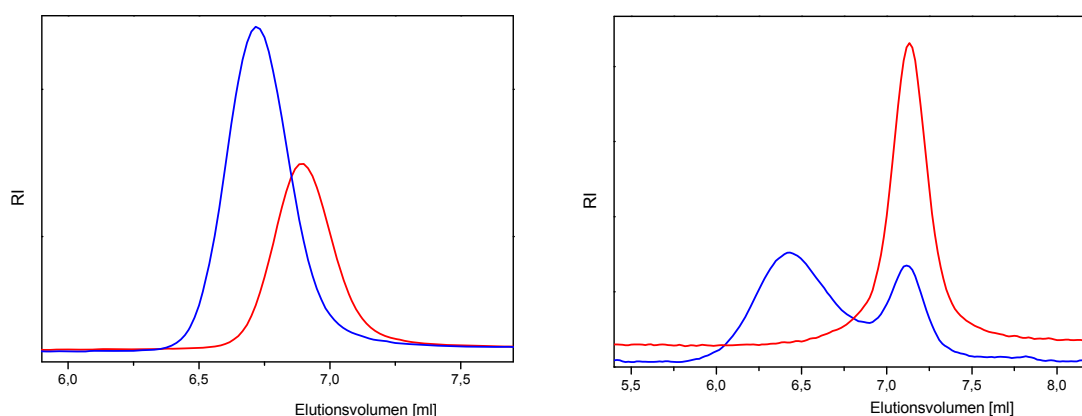


Abbildung 47: Chromatogramm des PPMA-Precursors *PM04-A* und des Diblockcopolymeren *PM04* (links) und die Proben *PM36-A* und *PM36* (rechts).

Im ersten Fall finden wir einen Homopolymerprecursor PM04-A mit enger Verteilung (47300 / 48900 / 1,03) und ein relativ zu höheren Molmassen verschobenes Signal für das Diblockcopolymer, welches noch immer eine monomodale Verteilung ohne Tailing insbesondere in Richtung niederer Molmassen, also terminiertem PM04-A, aufweist (65200 / 67700 / 1,04). Im zweiten Fall dagegen wird für den Precursor ebenfalls ein engverteiltes Signal detektiert (11100 / 13000 / 1,18), das Produkt der Polymerisation jedoch weist eine bimodale Verteilung auf, die ein Maximum bei der Elutionszeit des Precursors zeigt, und ein weiteres Maximum bei früheren Elutionszeiten. Hieraus wird ersichtlich, dass keine kontrollierte Polymerisation erfolgt ist und die lebenden Kettenenden des PPMA-Precursors wahrscheinlich aus Gründen mangelnder Sauberkeit beim Einspritzen des zweiten Monomers zumindest teilweise abgetötet worden sind. Aus dem Elugramm der GPC-Untersuchung geht nicht hervor, ob ein Gemisch aus Homopolymer (PPMA) und Diblockcopolymer oder ein Gemisch aus zwei Homopolymeren vorliegt.

Nun wurden im Hinblick auf die Einschätzung der Reinheit der erzeugten Produkte in Zusammenarbeit mit D. Berek von der slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava Untersuchungen mittels LC LCD durchgeführt, die die Interpretation der bisher dargestellten GPC-Ergebnisse erleichtern.

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

Durch sehr genaues Anpassen der Elutionsbedingungen unter Berücksichtigung von adsorptiven Wechselwirkungen durch geeignete Lösungsmittelgemische und den Einsatz von Adsorptionsbarrieren gelingt die Trennung von Polymergemischen nach chemischer Zusammensetzung. Entropische Effekte, d. h. ein Ausschluss nach hydrodynamischem Volumen, werden nur insofern ausgenutzt, als dass Barrieren von Lösungsmittelgemischen sich wesentlich langsamer über das feinporige Säulenmaterial bewegen als Makromoleküle. In Abb. 48 dargestellt ist das Elugramm der Probe PM04, die nach GPC-Untersuchung als homogen und engverteilt eingestuft worden war. Bei den gewählten Bedingungen (Lösungsmittel THF/Toluol 70/30 Gew.%, Barriere 1 ($t = 0$ s) THF/Toluol = 4/96, Barriere 2 ($t = 210$ s) THF/Toluol = 30/70, Probenaufgabe ($t = 300$ s)) erfolgt die Elution der unpolaren Bestandteile vor den polaren. Bei 5,7 min wird ein Signal erfasst, welches dem von reinem PPMA entspricht. Die Intensität dieses Signals ist sehr gering und kann wegen der nichtlinearen Beziehung von Detektorresponse und Konzentration nur grob abgeschätzt werden. Die Hauptkomponente wird mit 98 bis 99 % bei 7,6 min eluiert und kann dem Diblockcopolymer zugeordnet werden. Erst nach dem Zusatz eines PMMA ($M_n \sim 31000$ g/mol) zu der Probe PM04 wird in einer weiteren Messung auch das PMMA-Homopolymersignal bei 10,7 min detektiert. Die ursprüngliche Probe PM04 enthält somit nur sehr wenig Homopolymerprecursor, d. h. weder der Kettenabbruch vor Zugabe des zweiten Monomers noch die Übertragung an das Lösungsmittel und daraus hervorgehende Homopolymerisation des zweiten Monomers können nachgewiesen werden. Auch Verunreinigungen von radikalisch polymerisierten Monomeren, die nach Entfernung des Stabilisators ausgebildet werden können, können ausgeschlossen werden. Anders erscheint die Probe PM36, die bereits durch einfache GPC-Untersuchungen als nicht gelungen eingestuft worden war. Die Trennung nach Zusammensetzung ergibt, dass die Probe praktisch kein Diblockcopolymer (7,5 min), sondern eine Mischung aus Homopolymeren (PPMA 6,1 min, PMMA 10,7 min) enthält.

Diese Ergebnisse zeigen, dass GPC-Messungen unter Standardbedingungen bereits einen Hinweis geben können, ob eine Probe erfolgreich synthetisiert worden ist. Prinzipiell werden allerdings beide Methoden benötigt, die GPC für Aussagen über die Verteilung der hydrodynamischen Volumina, die LC LCD für Aussagen über die Einheitlichkeit der chemischen Zusammensetzung. Es konnte gezeigt werden, dass im Regelfall sehr reine Blockcopolymere ohne Homopolymerprecursor oder radikalische Verunreinigungen erzeugt wurden.

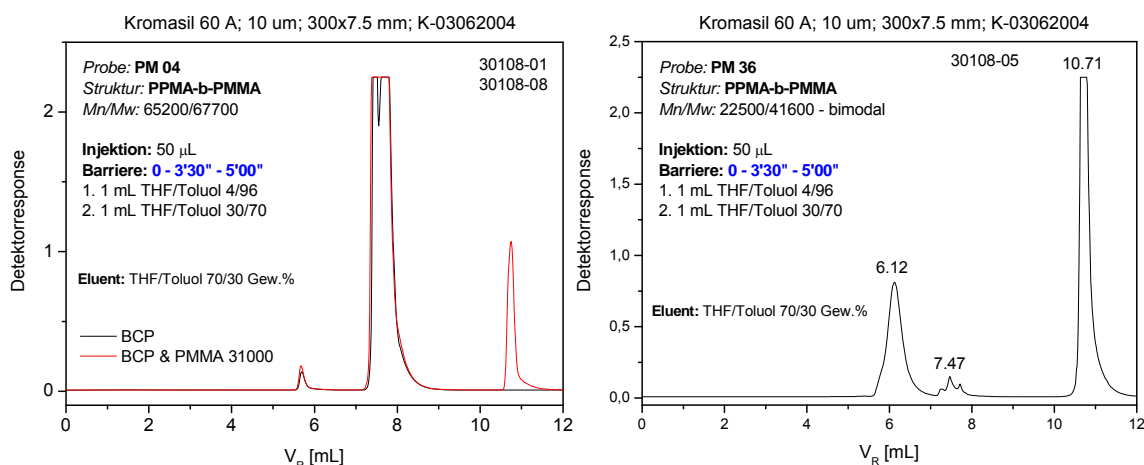


Abbildung 48: Chromatogramme nach der LC LCD. Links: Overlay der Untersuchung von PM04 (schwarz) und einer Mischung von PM04 mit einem Homo-PMMA ($M_n = 31\,000$ g/mol), rechts: Trennung von PM36.

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

Die Zusammensetzungen der Diblockcopolymere wurden mittels NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Intensitäten der Signale der $-OCH_3$ und $-OCH_2$ -Gruppen der Esterfunktionen bei 3,92 und 3,58 ppm im Protonenspektrum wurden hierzu als Berechnungsgrundlage verwendet. Die Zuordnung der übrigen Signale ist in Abb. 49 ersichtlich.

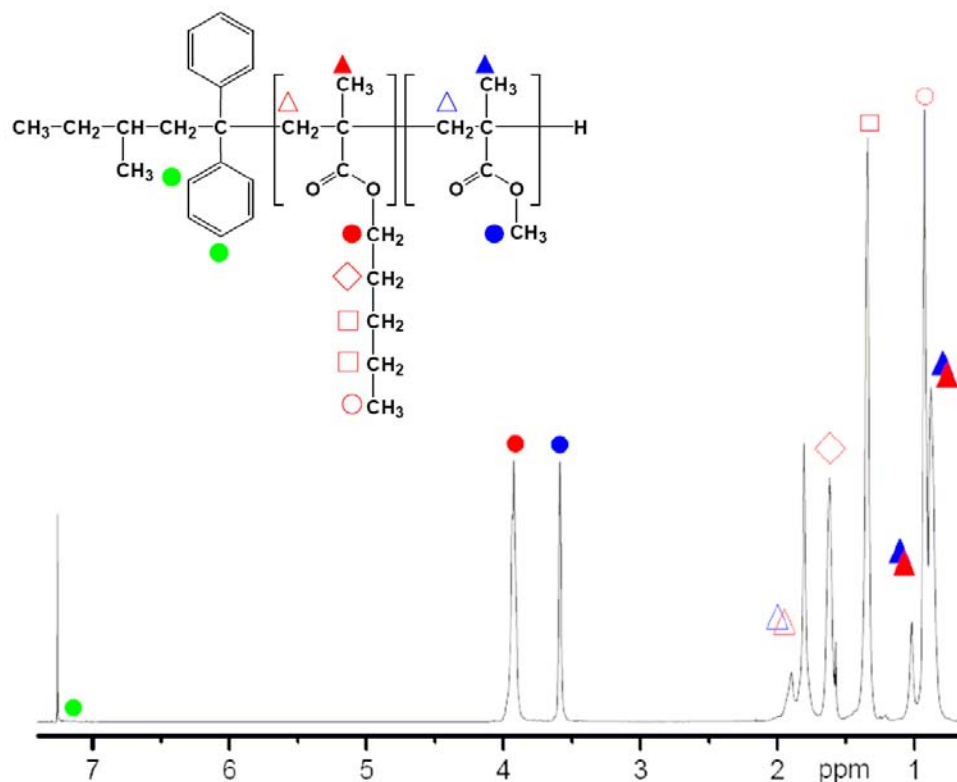


Abbildung 49: 1H -NMR Spektrum eines unfunktionalisierten Diblockcopolymers in $CDCl_3$.

Desweiteren kann mit Hilfe der NMR-Spektroskopie eine Aussage über die Taktizität der Proben getroffen werden. Mittels ^{13}C -NMR gelingt eine recht gute Auflösung der Signale von racemischen (r-) und meso (m-) Diaden entlang der Hauptkette. Die dem Stereozentrum (*) benachbarten Kohlenstoffatome der Methyl- und Carbonylgruppe können entsprechend der Sequenz dreier aufeinanderfolgender Monomereinheiten in rr-, mr- und mm-Triaden aufgelöst werden, wie beispielhaft anhand des Spektrums von PMMA in Abb. 50 dargestellt ist.

Die Taktizität lässt sich auch aus Protonenspektren ableiten, auch hier können unterschiedliche Signale für rr-, mr- und mm-Triaden der Methylgruppe an der Hauptkette in α -Position zum Carbonylkohlenstoff gefunden werden. In Blockcopolymeren mit PPMA erfolgt eine Überlagerung mit der Methylgruppe am Ende der Alkylesterkette, die eine basisliniengetrennte Integration unmöglich macht. In Abb. 51 ist ein Ausschnitt aus dem Protonenspektrum einer PMMA-Probe dargestellt. Alle betrachteten Ergebnisse von 1H - und ^{13}C -NMR-Messungen sind vergleichbar, daher wird davon ausgegangen, dass für beide Homopolymere wie für Diblockcopolymere die gleiche Taktizität von 80 % rr-Triaden, 19 % mr-Triaden und nur 1 % mm-Triaden auftritt. Es handelt sich also um hochsyndiotaktische Produkte entsprechend den Erwartungen einer anionischen Polymerisation unter den beschriebenen Bedingungen bei tiefen Temperaturen in dem polaren Lösungsmittel THF und Lithium als Gegenion [43].

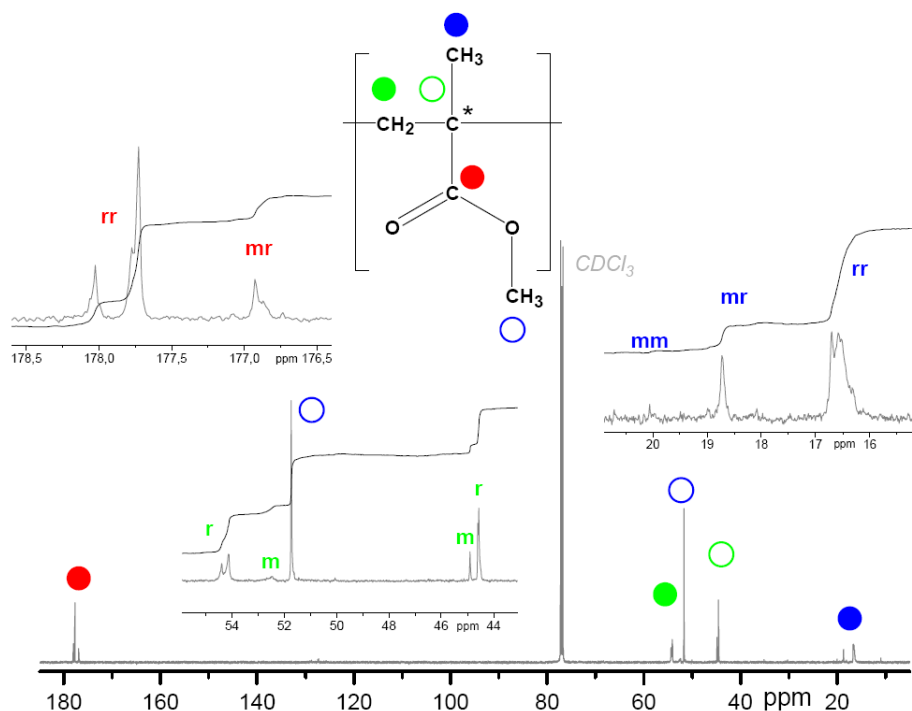


Abbildung 50: ^{13}C -NMR-Spektrum vom M06 (PMMA) in CDCl_3 .

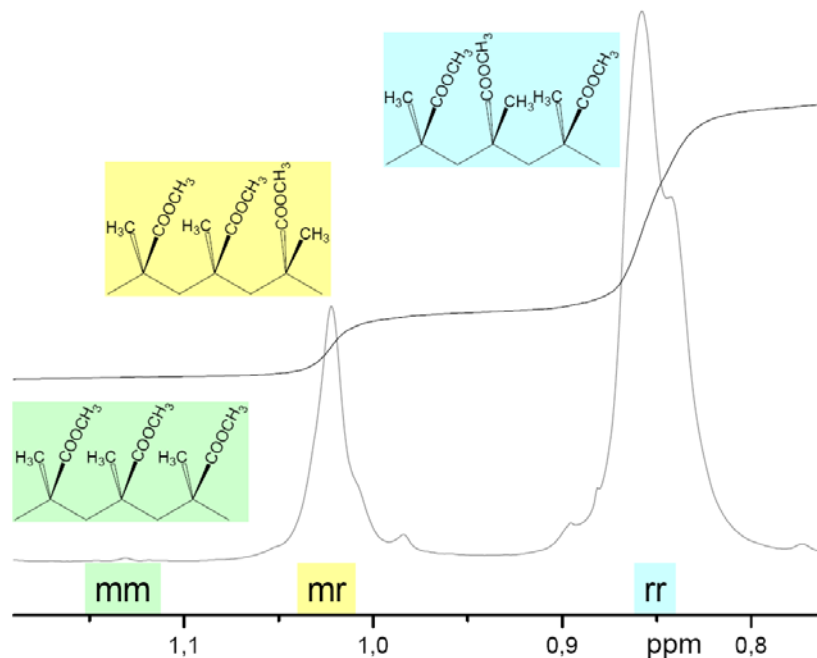


Abbildung 51: ^1H -NMR-Spektrum vom M48 (PMMA) in CDCl_3 , Methylresonanzen.

Desweiteren lassen sich zumindest für kurze Polymerketten (bis ~20000 g/mol) auch Molmassen aus Protonenspektren berechnen. In allen Ketten finden sich exakt zwei Phenylringe, die aus der Initiierung mit 1,1-Diphenylethylen stammen. Die Intensitäten der sechs aromatischen Protonen in ortho- und para-Position bei 7,06 – 7,16 ppm lassen sich entsprechend Abb. 52 recht gut basisliniengetrengt integrieren und mit den Intensitäten

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

der in Abb. 49 dargestellten Estergruppensignale vergleichen, so dass die Endgruppenanalyse zu den in Tab. 3 zusammengestellten Molmassen führt.

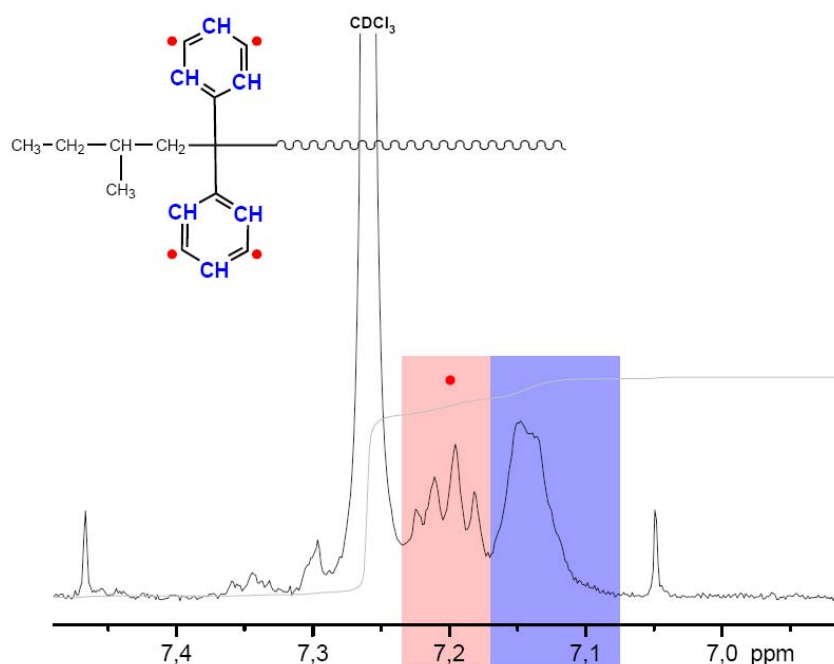


Abbildung 52: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von PM05, Berechnung der Molmasse über Endgruppenbestimmung.

Tabelle 3: Vergleich der Molmassen nach Theorie, GPC und ^1H -NMR.

Probe	Zielmolmasse [g/mol]	Molmasse nach GPC [g/mol]	Molmasse nach ¹ H-NMR [g/mol]
PM05/R	20000	16800	19800
PMA10	20000	17600	21200
PM05	20000	18100	22400
PMA11	20000	19200	22700
APMA28	20000	25100	35200
PMA19	20000	27500	40900

Tendenziell werden nach End- bzw. richtigerweise Anfangsgruppenbestimmung über die ^1H -NMR-Spektroskopie sehr ähnliche Werte erhalten wie über die GPC (relativ zu PMMA), die umso weiter abweichen, je höher die tatsächliche Molmasse wird. Die prinzipiellen Schwierigkeiten der GPC-Untersuchung wurden bereits weiter oben erläutert. Für sehr kleine Molmassen bis 20000 g/mol sind daher die NMR-Ergebnisse als die Werte zu betrachten, die der realen Molmasse am nächsten kommen.

3.2.2 Diblockcopolymere mit einer oder zwei funktionellen Gruppen

Der nächste Syntheseschritt bestand in der Darstellung von mono- und difunktionalisierten Diblockcopolymeren. Die einfachste Variante dieser Funktionalisierung besteht darin, die bereits bekannten und nicht funktionalisierten lebenden Kettenenden gemäß Abb. 45 mit dem Endcapper Allylbromid zu terminieren. Bei sequenzieller Polymerisation von PMA und MMA und anschließendem Endcapping führt dies zu Diblockcopolymeren mit einer Allylfunktion am Ende des PMMA-Blockes. Die Vollständigkeit

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

dieser Reaktion lässt sich ebenfalls mittels ^1H -NMR-Spektroskopie zeigen, allerdings ebenso wie für die aromatischen Protonen der 1,1-Diphenylethylenanfangsgruppe nur in kurzkettigen Polymeren.

Eine zweite Möglichkeit der Erzeugung einer Allylfunktion besteht darin, den funktionellen Initiator Allyllithium anstelle des normalerweise eingesetzten *s*-Butyllithiums für die Polymerisation zu verwenden, s. Abb. 44. Auf diese Weise ergeben sich nach sequenzieller Polymerisation der Alkylmethacrylate Diblockcopolymere mit einer Allylfunktion am Anfang des PPMA-Blockes. Auch diese Funktionalisierungsreaktion ist praktisch recht einfach umzusetzen, da sich aus einer Lösung von Allyltriphenylzinn in THF bei geeigneten Reaktionsbedingungen nach Zugabe von *s*-Butyllithium *s*-Butyltriphenylzinn kristallin abscheidet und die überstehende Lösung im Rahmen der Genauigkeit der NMR-Spektroskopie *s*-Butyllithium-frei ist. Bei Überdosierung würde ein Gemisch aus Allyllithium- und *s*-Butyllithium-initiierten Polymerketten entstehen, tatsächlich lässt sich aber in den Spektren kein Hinweis auf *s*-Butyllithium-initiierte Polymerketten finden.

Durch Kombination von Allyllithium-Initiierung und Allylbromid-Endcapping lassen sich folglich auch solche Diblockcopolymere erzeugen, die sowohl am Anfang des PPMA-Blockes als auch am Ende des PMMA-Blockes genau eine Allylfunktion tragen. Die Vollständigkeit der Reaktionen wurde zunächst für beide Homopolymere und dann für Diblockcopolymere mittels ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen. In Abb. 53 sind exemplarisch die Protonenspektren von drei verschiedenen allylfunktionalisierten PMMAs dargestellt. In Abb. 54 folgen die allylfunktionalisierten Diblockcopolymere.

Anhand des Vergleichs der Intensitäten der Allylsignale mit denen der 1,1-Diphenylethylensignale am Beispiel der Proben AMA58, AMA44 und dem Diblockcopolymer APMA28 kann die Vollständigkeit der Reaktion gezeigt werden, wie in Tab. 4 dargestellt ist. Bei steigenden Molmassen sinkt wie weiter oben beschrieben die Genauigkeit.

Zur Probenomenklatur sei an dieser Stelle festgehalten, dass PMAy ein allylterminiertes Diblockcopolymer mit der Nummer *y* ist und eine Zwischenprobe PMAy-A für den PPMA-Block und eine zweite Zwischenprobe PMAy-B des Diblockcopolymeres ohne Allylfunktionalisierung existiert. PMAy ist überföhrbar in PMOH_y, das entsprechende Diblockcopolymer mit Hydroxylterminierung.

APMAz ist ein allylinitiiertes und allylterminiertes Diblockcopolymer mit der Nummer *z*, es existiert eine Zwischenprobe APMAz-A für den allylfunktionalisierten PPMA-Block und eine zweite Zwischenprobe APMAz-B des allylinitiierten Diblockcopolymeres ohne Allylterminierung. APMAz ist überföhrbar in HOPMOH_z, das entsprechende Diblockcopolymer mit doppelter Hydroxylfunktionalisierung.

Tabelle 4: Vergleich von Endgruppensignalen.

<i>Probe</i>	<i>Zielmolmasse [g/mol]</i>	<i>Molmasse nach GPC [g/mol]</i>	<i>Molmasse nach ^1H- NMR [g/mol] (DPE)</i>	<i>Molmasse nach ^1H- NMR [g/mol] (E1)</i>	<i>Molmasse nach ^1H-NMR [g/mol] (A1)</i>
AMA58	5000	6900	6200	8300	7100
AMA44	20000	20800	22200	23000	19000
APMA28	20000	25100	35200	56000	49000

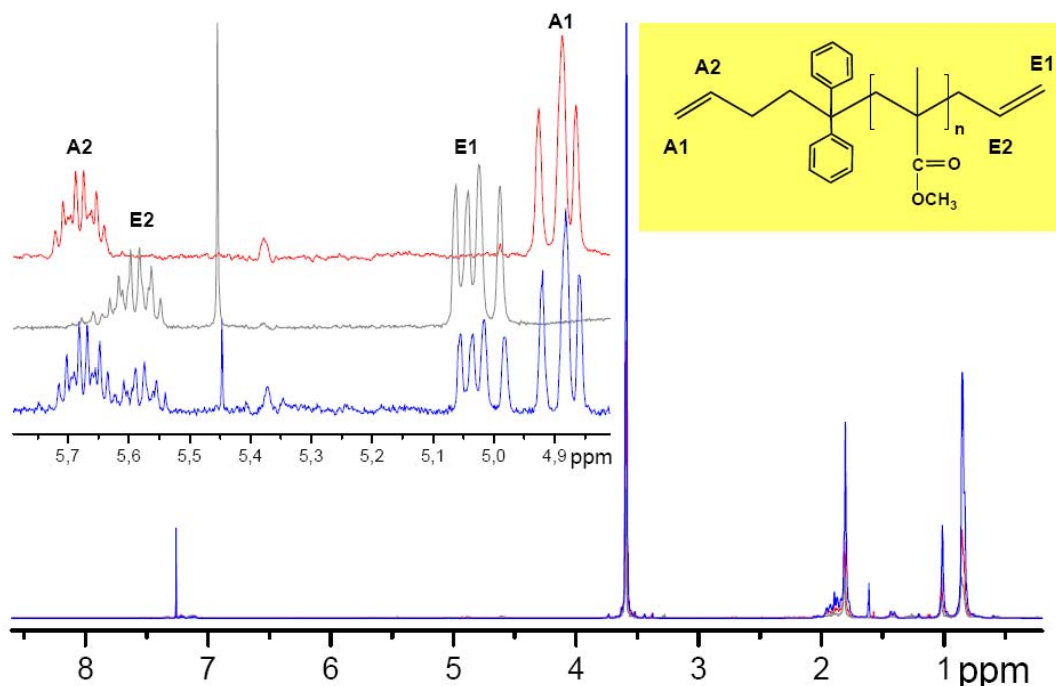


Abbildung 53: α -Mono-, ω -mono- und α,ω -diallylfunktionalisierte PMMAs, **AM33**, **MA49** und **AMA44**.

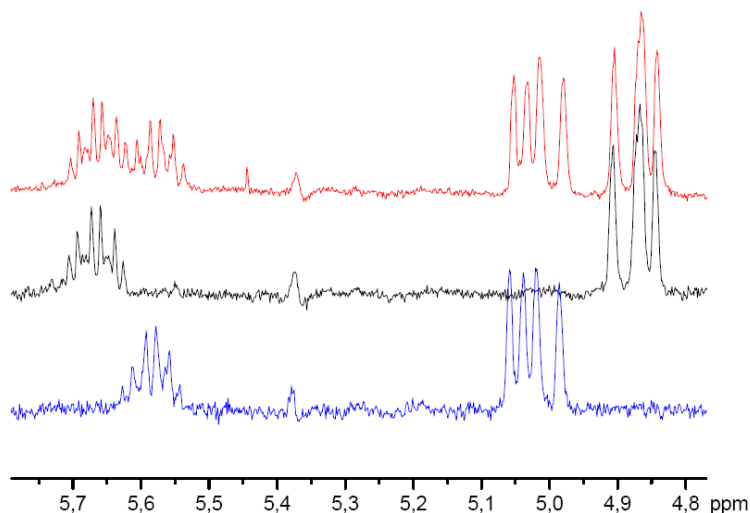


Abbildung 54: α -mono-, ω -mono- und α,ω -diallylfunktionalisierte Diblockcopolymere, **APMA28**, **APM26** und **PMA19**.

Im nächsten Schritt wurden die Allylfunktionen durch Reaktion mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan und anschließende Oxidation mit Wasserstoffperoxid umgesetzt. NMR-spektroskopisch war gemäß Abb. 55 zunächst das Verschwinden der Allylsignale zu beobachten, allerdings konnte kein Hinweis auf die erwartete Hydroxylfunktion gefunden werden. Aus der Literatur [173] stammt der Vorschlag der Reaktion von alkoholischen Hydroxylfunktionen mit 1,1,1-Trichloracetylisocyanat, die sehr schnell verläuft. Nach Zugabe eines Tropfens dieser Substanz direkt ins NMR-Röhrchen konnte unmittelbar das Auftreten eines Peaks bei 4,20 ppm beobachtet werden, der der entsprechenden Methylengruppe in Nachbarschaft zur Hydroxylfunktion zugeordnet werden kann. Ein deutlicher Überschuss des Isocyanates reagiert mit Feuchtigkeitsspuren aus dem Lösungsmittel und ist als Peak bei 6,6 und 5,8 ppm (RNH_2) zu beobachten.

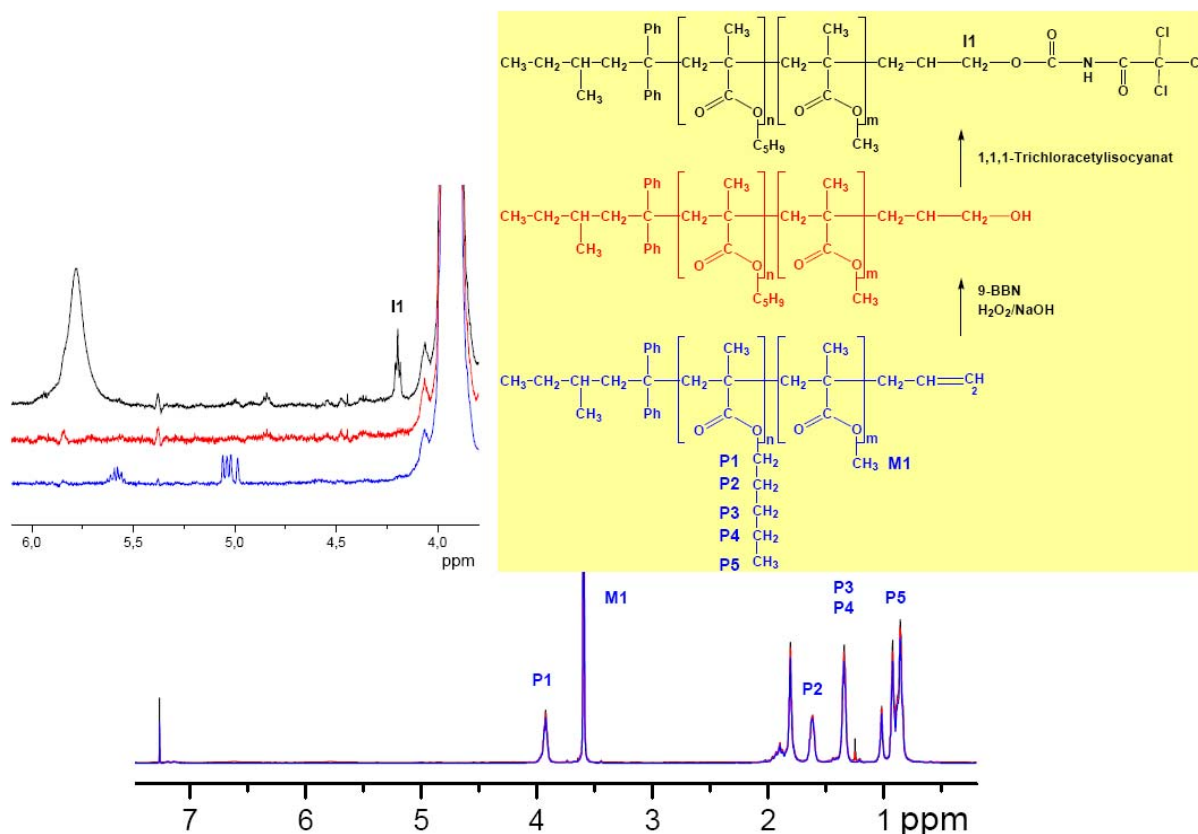


Abbildung 55: Nachweis der Hydroxylfunktionalisierung.

Die Umsetzung der Hydroxylfunktion, welche als alkoholische Gruppe möglicherweise an der Sol-Gel-Reaktion des Tetraethoxysilans teilnehmen kann, zu einer funktionellen Gruppe, die selbst durch Sol-Gel-Reaktion umsetzbar ist, erfolgte in dieser Arbeit durch die bekannte Reaktion der Isocyanat-Kupplung gemäß Abb. 43. Zunächst wurde hydroxyl-terminiertes PMMA äquimolar mit 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan zu Triethoxysilyl-funktionalisiertem PMMA umgesetzt. Die Reaktion wurde online mittels ATR-IR-Spektroskopie verfolgt. Das Ausgangsspektrum und das Spektrum nach 24 h sind in Abb. 56 dargestellt. Nach einem Tag bei 105 °C konnte der Abbau der charakteristischen Bande für -NCO-Valenzschwingungen bei 2272 cm⁻¹ beobachtet werden, so dass von einem vollständigen Umsatz des Isocyanates ausgegangen werden konnte. Gleichzeitig entwickelte sich eine hinsichtlich der Intensität vergleichbare Bande bei 1624 cm⁻¹, die der Carbonyl-valenzschwingung des resultierenden Amids zugeordnet werden konnte.

Wenngleich durch IR-Spektroskopie der Umsatz der Isocyanat-Verbindung nachgewiesen werden konnte, so konnte mittels Protonenresonanzspektroskopie zwar die Bildung der Zielverbindung gezeigt, das Auftreten von Nebenreaktionen jedoch nicht ausgeschlossen werden. Die beobachteten Intensitäten, die aus der Integration erhalten wurden, stimmen nicht ganz mit den Erwartungswerten überein, so dass von partieller Kondensation der Triethoxysilylgruppe oder einer anderen Nebenreaktion ausgegangen werden muss. Das Hauptprodukt der Reaktion stellt die Zielverbindung dar. Die entsprechenden Signale im Protonenspektrum sind in Abb. 57 zugeordnet.

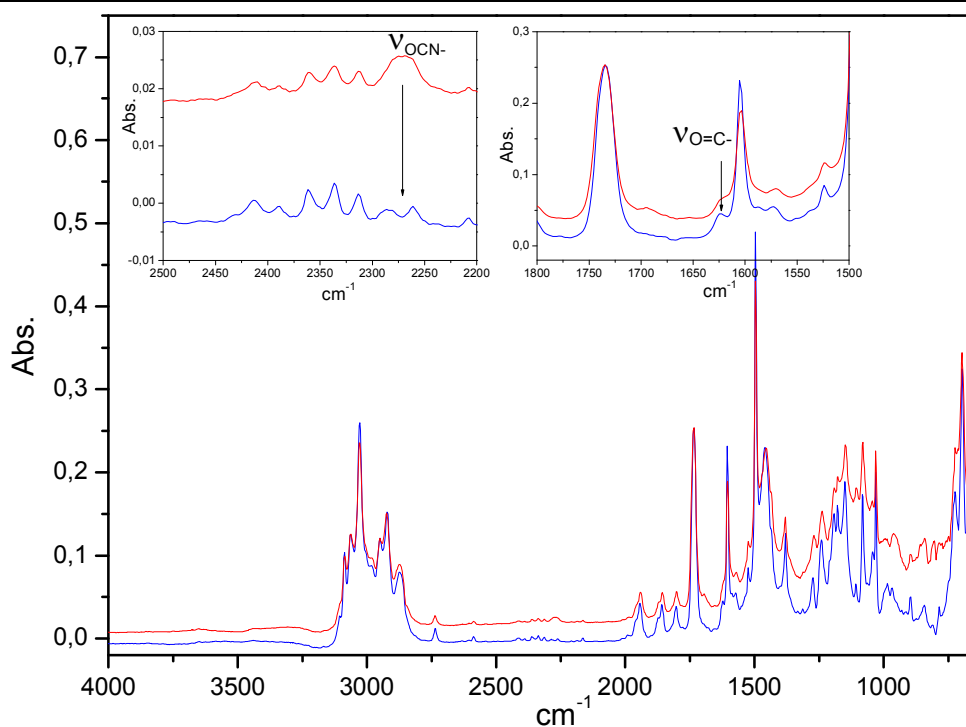


Abbildung 56: IR-Spektroskopische Verfolgung der Reaktion von **hydroxylterminiertem PMMA** zu **triethoxysilylterminiertem PMMA**.

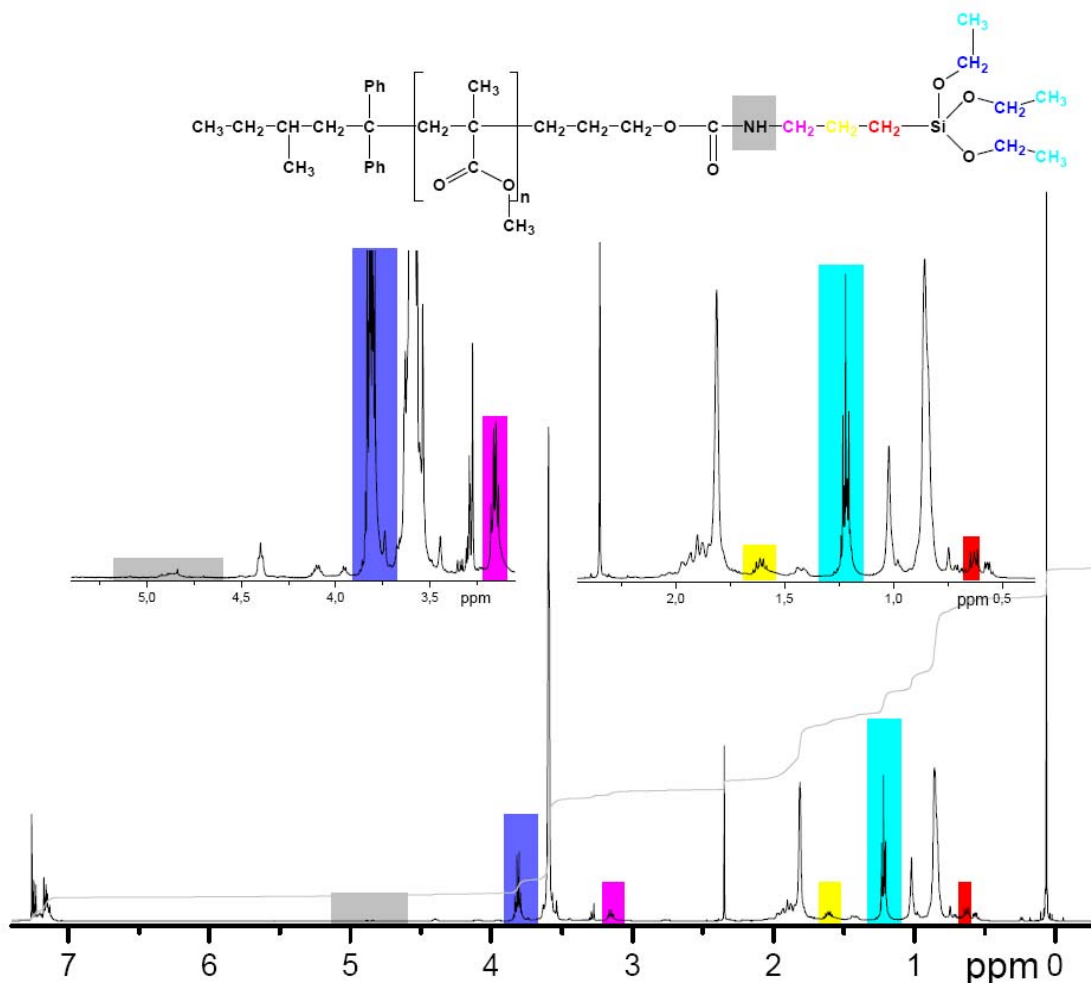


Abbildung 57: ¹H-NMR-Spektrum des Produktes der Isocyanat-Umsetzung MSi49-2.

3.2.3 Blockcopolymere mit einer Vielzahl von funktionellen Gruppen

Der zweite Teil der Synthese bestand in der Darstellung von Diblockcopolymeren mit einer Vielzahl von funktionellen Gruppen. Wie bereits beschrieben, kann dieses Ziel zum einen auf unterschiedlichen Wegen erreicht werden. Zum anderen können auf ein und demselben Wege eine Reihe unterschiedlicher Produkte erzeugt werden.

Zur Methode der Wahl für die Erzeugung funktioneller Gruppen unterschiedlicher Zahl und unterschiedlicher Positionierung entlang der Polymerkette wurde die Allylmethacrylat-Polymerisation erklärt.

Hierzu waren zunächst einige Vorversuche durchzuführen. Für eine erste Einschätzung wurde das Allylmethacrylat homopolymerisiert, um zu überprüfen, ob unter den auch für die Alkylmethacrylate verwendeten Bedingungen die Polymerisation ausschließlich über die Methacrylat-Doppelbindungen erfolgt, s. Abb. 58. Im Rahmen der ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung des Produktes konnte kein Hinweis auf die Polymerisation der methacrylischen Doppelbindung gefunden werden. Das Spektrum ist in Abb. 59 dargestellt.

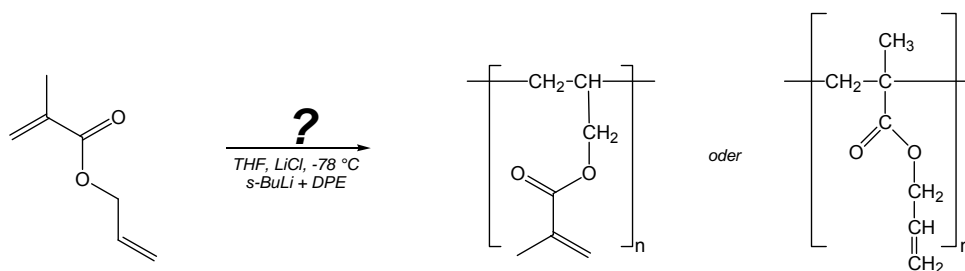


Abbildung 58: Polymerisation von Allylmethacrylat (AlMA).

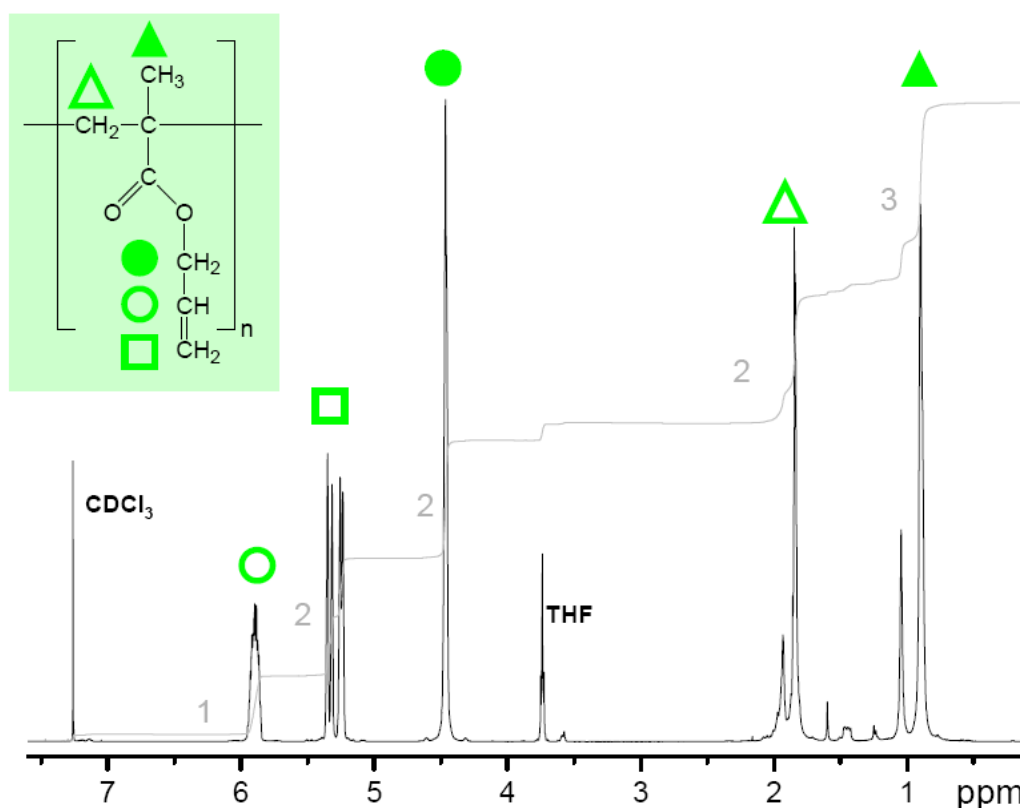


Abbildung 59: ^1H -NMR-Spektrum von Polyallylmethacrylat AlMA5.

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

Die Homopolymerisation von AlmMA nach demselben Mechanismus wie die Polymerisation von PMA und MMA ist demnach möglich. Durch sequenzielle Polymerisation von PMA, AlmMA und MMA konnte im nächsten Schritt gezeigt werden, dass zum einen die PPMA-Anionen in der Lage sind, die Polymerisation von AlmMA zu initiieren, zum anderen die PAlmMA-Anionen ebenfalls die Polymerisation von MMA starten können. Diese Tatsache erlaubt die Darstellung der gewünschten Triblockstrukturen mit einer Sequenz von Allylfunktionen zwischen den beiden Alkylmethacrylat-Blöcken. Die GPC-Elugramme eines PPMA-Precursors, des entsprechenden PPMA-PAlmMA-Diblockprecursors und des Triblockcopolymeren PPMA-PAlmMA-PMMA sind in Abb. 60 dargestellt. Diese zeigen, dass bei jeder neuen Monomerzugabe zwar ein geringer Teil der Kettenenden terminiert wurde, was mit der Einführung der Spritzennadel in Zusammenhang gebracht wird, prinzipiell aber eine Synthese der gewünschten Triblockcopolymerstrukturen gemäß eines lebenden Polymerisationsmechanismus erfolgen kann.

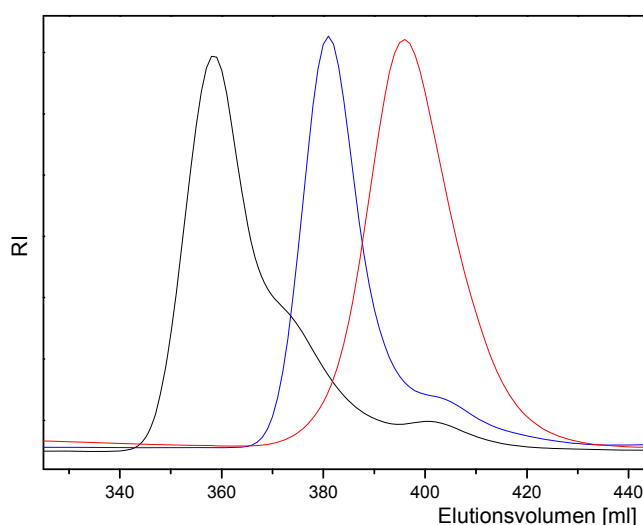


Abbildung 60: GPC-Kurven eines **PPMA-Precursors**, des entsprechenden **PPMA-PAlmMA-Diblockprecursors** und des Triblockcopolymeren **PPMA-PAlmMA-PMMA PAlmM80**.

Die statistische Verteilung von Allylfunktionen über einen der beiden Alkylmethacrylat-Blöcke ist synthetisch zu realisieren, indem man die Monomere vor der Zugabe miteinander vermischt, die Aufklärung der chemischen Struktur dagegen stellt eine größere Herausforderung dar. Während die sequenzielle anionische Polymerisation der genannten Monomere bei jeweils vollständigem Monomerverbrauch und dem nachweisbaren Molmassenzuwachs nach GPC-Untersuchung nur durch Triblockcopolymerstrukturen hervorgerufen worden sein kann, vgl. Abb. 60, muss die Copolymerisation zweier, wenn auch chemisch recht ähnlicher Monomere, nicht zwangsläufig zu einer statistischen Verteilung des Comonomeren über die Kette führen. Die Bestimmung von Copolymerisationsparametern konnte nicht durchgeführt werden, so dass im Prinzip keinerlei Einschätzung der Reaktivitäten vorlag. Leider kann auch in diesem Fall weder die ^1H - noch die ^{13}C -NMR-Spektroskopie zur Unterscheidung von Monomersequenzen herangezogen werden, so dass Blockstrukturen und statistische Verteilungen für diese Methoden gleich aussehen. Durch sehr schnell aufeinanderfolgende Probennahme und Bestimmung von Molmassen und Zusammensetzungen der Zwischenproben insbesondere in den ersten Minuten der Polymerisation konnte dennoch abgeschätzt werden, dass die Copolymerisation sowohl von PPMA mit AlmMA als auch von PMMA mit AlmMA nicht ideal statistisch, aber annähernd statistisch verläuft. Die kinetische Verfolgung der beiden Reaktionen über GPC und NMR ist Abb. 61 dargestellt.

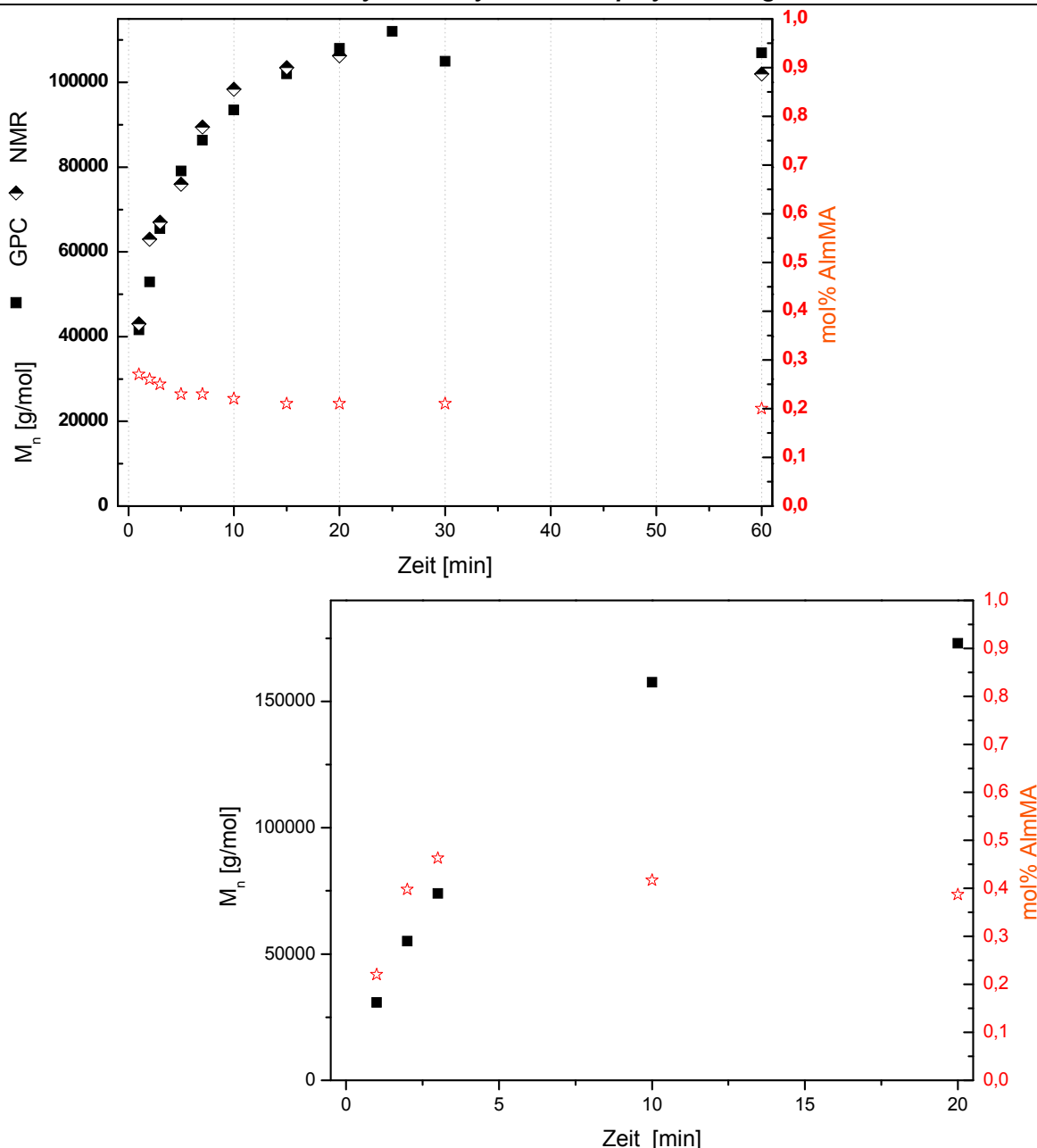


Abbildung 61: PcoAlmM79, kinetische Verfolgung der Copolymerisation von PMA und AlmMA, oben, und McoAlm91, Copolymerisation von MMA und AlmMA, unten.

Die Darstellung von Diblockcopolymeren PAImMA-PPMA und AlmMA-PMMA, Diblockcopolymeren PPMA-PMMA mit über einen der beiden Blöcke annähernd statistisch verteilten Allylmethacrylat-Einheiten, sowie Triblockcopolymeren PPMA-PAImMA-PMMA konnte also recht einfach durchgeführt werden. In Anlehnung an Diblockcopolymeren PPMA-PMMA der Zusammensetzung 70/30 wurden einige leicht variierende Zusammensetzungen sowie Molmassen der Größenordnung 100000 g/mol dargestellt. Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Auch an dieser Stelle ein Hinweis zur Probenbenennung: durch Hinzufügen des Monomers Allylmethacrylat erweitert sich das Spektrum um drei Probenklassen, PAImM entsprechend einem Triblockcopolymer PPMA-PAImMA-PMMA, sowie PcoAlmM und PMcoAlm, die jeweils Diblockcopolymeren der Struktur PPMA-stat-PAImMA-block-PMMA

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

bzw. PPMA-block-PAImMA-stat-PMMA darstellen und in einem der beiden Blöcke statistisch verteilte Allylmethacrylat-Einheiten besitzen.

Wie in Tab. 5 deutlich wird, konnten die gewünschten Produkte dargestellt werden. Die Molmassen wurden mittels GPC bestimmt, es wurden allerdings recht breite Verteilungen gemessen. Diese lassen sich vermutlich auf den Umstand zurückführen, dass während der Polymerisation viele Zwischenproben aus dem Reaktionsgefäß entnommen wurden, außerdem neigen die Produkte zur Vernetzung. Tendenziell lässt sich eine Verringerung der Polydispersität mit steigender Zahl der durchgeführten Versuche ablesen. Eine Probe, bei der keine Zwischenproben entnommen wurden, stellt die PMcoAlm98 dar, die mit 1,08 eine sehr enge Verteilung zeigt.

Tabelle 5: Multifunktionalisierte Di- und Triblockcopolymerproben.

PROBE	Zusammen- setzung (PMA-AlmMA-MMA) [mol%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w / M_n	Hydroborierung
Alm65	0-100-0	87000	123000	1,42	Hpm65
AlmM66	0-65-35	101000	115000	1,14	HpmM66
AlmP89	8-92-0	101000	116000	1,15	HpmP89-2
PAImM80	76-6-18	113000	190000	1,66	PHpmM80-2
PAImM82	63-8-29	92000	117000	1,27	PHpmM82-2
PAImM88	86-8-6	96000	167000	1,73	PHpmM88-2
PAImM94	76-13-11	140000	211000	1,52	PHpmM94
PcoAlmM81	60/16-24	170000	244000	1,43	PcoHpmM81-2
PcoAlmM83	60/11-29	130000	199000	1,53	PcoHpmM83-2
PcoAlmM85	78/18-4	49000	73000	1,50	PcoHpmM85-2
PcoAlmM87	83/16-1	120000	171000	1,43	PcoHpmM87-2
PMcoAlm90	80-2/18	149000	213000	1,43	PMcoHpm90-2
PMcoAlm98	67-15/18	102000	110000	1,08	PMcoHpm98

Die teilweise recht hohe Zahl allylischer Doppelbindungen in den Proben befähigt diese zu Vernetzungsreaktionen. Wie oben erwähnt, ist dies im Hinblick auf die Molmassen- und Verteilungsbestimmung ein deutlicher Nachteil, auch führt diese Tatsache dazu, dass die Produkte bei falscher Lagerung mit der Zeit unlöslich werden. Die thermische Vernetzung bei 140 °C konnte mittels Infrarot-Spektroskopie für eine Homopolymerprobe verfolgt werden. Die Absorptionsbanden und die zeitliche Abnahme der C=C-Valenzschwingung sind in Abb. 62 dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass die thermische Vernetzung nur sehr langsam erfolgt und durch die herabgesetzte Doppelbindungskonzentration in statistischen Produkten vernachlässigt werden kann. Im Falle einer gewünschten Vernetzung müsste auf effektivere Methoden, z. B. chemische Radikalstarter, zurückgegriffen werden. Prinzipiell ist die Reaktivität aber natürlich gewünscht und sollte im folgenden für polymeranaloge Umsetzungen genutzt werden.

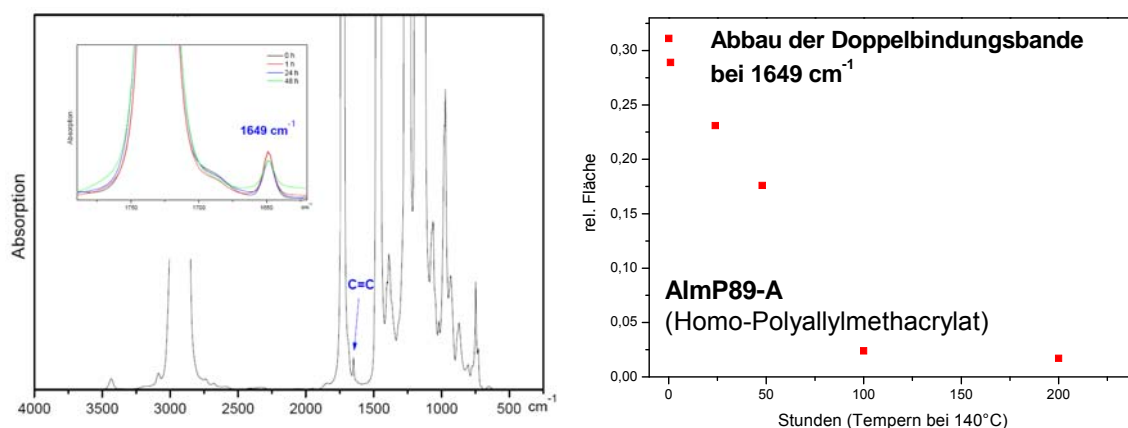


Abbildung 62: IR-Spektrum von Polyallylmethacrylat (links) und Verfolgung der thermischen Vernetzung in einem Homopolymer (rechts).

Die Hydroborierung der Proben konnte ebenfalls durchgeführt werden, wobei sich allerdings herausstellte, dass die Reaktionsbedingungen angepasst werden mussten, um den vollständigen Umsatz der Allylfunktionen zu erzwingen. Insbesondere bei den Proben, bei denen die Allylfunktionen statistisch über die PPMA-Kette verteilt vorlagen, kann man eine sterische Hinderung des Angriffs des voluminösen 9-BBN-Moleküls vermuten. Nach Erhöhung der Reaktionstemperatur und drastischer Verlängerung der Reaktionszeit bei gleichzeitig notwendigem Herabsetzen der Konzentration von 9-BBN wurden Proben mit 1-Hydroxypropylmethacrylat-Einheiten erzeugt, die ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden. Gleichzeitig veränderte sich die Löslichkeit der Proben erheblich, so dass das augenscheinlich in Wasser lösliche Homopolymer Hpm65 durch Dialyse gegen destilliertes Wasser gereinigt werden konnte. Proben mit wenigen Hydroxylfunktionen blieben in THF und Chloroform löslich. Die Proben wurden bereits in Tab. 5 aufgeführt, ein ^1H -NMR-Spektrum einer Homopolymerprobe Poly(1-hydroxypropylmethacrylat) ist in Abb. 63 wiedergegeben.

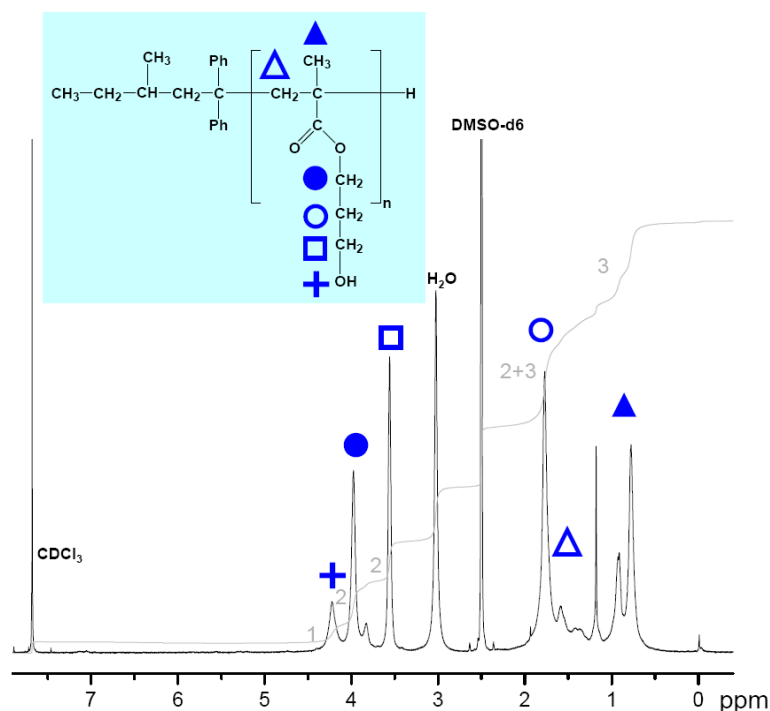


Abbildung 63: ^1H -NMR-Spektrum der Probe Hpm65 in CDCl_3 : DMSO (4 : 1).

3.2.4 Alkylmethacrylat-Blockcopolymere mit einem Poly(ethylenoxid)block

In weiteren Versuchen konnten PPMA-b-PMMA-Diblockcopolymere auch mittels kontrollierter radikalischer Polymerisation nach dem Mechanismus der ATRP dargestellt werden [174]. Die Verteilungen der Produkte waren gegenüber den anionisch erzeugten Proben etwas verbreitert, und es konnten nur Produkte mit Molmassen von maximal 50000 g/mol erzeugt werden. Dennoch zeigten die erhaltenen Blockcopolymere ein Mikrophasenseparationsverhalten, das dem der anionisch erzeugten Proben gut entsprach.

Auf diesen Ergebnissen aufbauend konnte eine Synthesestrategie gefunden werden, nach der die Darstellung von Triblockcopolymeren der Struktur PEO-b-PMMA-b-PPMA realisiert werden konnte. Auf dem Wege der sequenziellen anionischen Polymerisation können weder Ethylenoxid und Methacrylate noch in der umgekehrte Reihenfolge Methacrylate und Ethylenoxid zu den gewünschten Produkten polymerisieren. Letztere Reihenfolge ist im Hinblick auf die Monomerreaktivitäten theoretisch denkbar und wurde tatsächlich publiziert [175], konnte jedoch nicht reproduziert werden. Auch die Reinitiation von hydroxylterminierten Diblockcopolymeren nach Metallierung durch Diphenylmethylkalium im Sinne eines Makroinitiators für die anionische Ethylenoxid-Polymerisation führte nicht zum gewünschten Zielprodukt, ebenso wie Kupplungsreaktionen zwischen hydroxylterminiertem Diblockcopolymer und Polyethylenoxid-Monomethylether über eine Diisocyanat-Kupplung bestenfalls zu Spuren von Triblockcopolymeren führten.

Aus diesem Grunde wurde auf die kontrollierte radikalische Polymerisation zurückgegriffen und unter leicht angepassten Reaktionsbedingungen ein monofunktioneller PEO-Makroinitiator für die Polymerisation von MMA eingesetzt. Die erhaltenen Diblockcopolymere zeigten eine enge Verteilung und konnten nach Aufreinigung und Trocknung unter denselben Reaktionsbedingungen zu einem großen Teil die Polymerisation von PMA initiieren. Wie die GPC-Elugramme und das ¹H-NMR-Spektrum der Abb. 64 zeigen, enthalten die Triblockcopolymere einen nicht zu vernachlässigenden Anteil von Diblockcopolymer-Precursor. Auch die erzielten Molmassen sind teilweise mit 500000 g/mol sehr hoch. Die Reaktionsbedingungen müssen noch besser an das System angepasst, ggf. ein besseres Lösungsmittel oder ein anderer Kupferkomplex eingesetzt werden. Prinzipiell ist die Synthese von Triblockcopolymeren der Struktur PEO-b-PMMA-b-PPMA aber möglich. Die Ergebnisse der ATRP sind in Tab. 6 zusammengefasst.

Auch hier der Hinweis auf die Probenbenennung: die radikalisch dargestellten Proben tragen üblicherweise den Index R, beispielhaft sei an dieser Stelle nur das Triblockcopolymer Nr. k, EMP_Rk genannt, das aus der Sequenz PEO-PMMA-PPMA aufgebaut ist.

Tabelle 6: Ergebnisse der kontrollierten radikalischen Polymerisation.

PROBE	Struktur	PEO / PMMA / PPMA (NMR) [g/mol]	M _n / M _w / PDI (GPC, Resipore, gegen PMMA- St.)
PEO3000	E ₄₀	100 / 0 / 0	4640 / 4970 / 1,07
EM _R 03-24h	E ₄₀ M ₁₁₀	27 / 73 / 0	15000 / 17000 / 1,12
EM _R 03-44h	E ₄₀ M ₁₁₀	27 / 73 / 0	15600 / 17600 / 1,13
EM _R 04-47h u2	E ₄₀ M ₁₁₅	26 / 74 / 0	19000 / 23000 / 1,21
EM _R 05-23h u3	E ₄₀ M ₁₀₀	29 / 71 / 0	15000 / 16000 / 1,12
PEO5000	E ₁₁₀	100 / 0 / 0	6500 / 6800 / 1,04
EM _R 13-5h-u3	E ₁₁₀ M ₃₀₀	27 / 73 / 0	42000 / 46500 / 1,10
EMP _R 01-17h-u2	E ₁₁₀ M ₃₀₀ P ₁₄₀₀	6 / 17 / 77	268000 / 522000 / 1,95

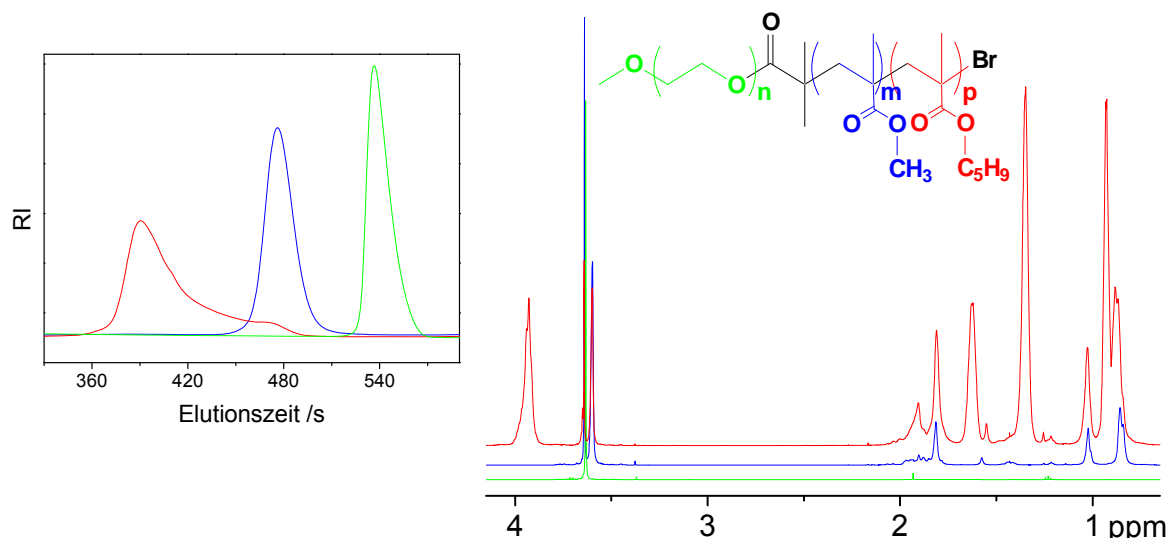


Abbildung 64: GPC-Elugramme (links) und Protonenresonanzspektren (rechts) der Produkte der radikalisch kontrollierten Polymerisation: **PEO-Makroinitiator PEO5000**, **PEO-b-PMMA EM_R13-5h-u3** und **PEO-b-PMMA-b-PPMA EMP_R01-17h-u2**.

3.3 Phasenseparation der dargestellten Blockcopolymere

3.3.1 Festkörperstruktur

3.3.1.1 Thermische Untersuchung mittels DSC

Nachdem die chemische Struktur der Blockcopolymere überprüft und in Übereinstimmung mit der Synthesestrategie aufgeklärt werden konnte, konzentrierten sich die weiteren Untersuchungen auf das Phasenseparationsverhalten der Proben.

Die thermische Untersuchung amorpher Blockcopolymere mittels DSC kann Aufschluss darüber geben, ob Phasenseparation erfolgt oder nicht. Liegen zwei reine Phasen von PPMA und PMMA nebeneinander vor, so werden zwei Glasübergangstemperaturen erwartet, die sich nicht von denen der Homopolymere PPMA und PMMA unterscheiden. Sind die Blöcke eines Copolymers teilweise mischbar, so dass zwar Mikrophasenseparation erfolgt, die sich ausbildenden Phasen aber Mischungen aus beiden Polymerblöcken darstellen, so werden zwei Glasübergangstemperaturen erwartet, die sich je nach Mischungsanteil jeweils in Richtung der Glasübergangstemperatur der zweiten Komponente verschieben. Über die Fox-Flory-Gleichung (Gl. 22) können dann die Mischungsanteile für beide Phasen bestimmt werden. Erfolgt keine Phasenseparation, so wird eine einzige Misch-Glasübergangstemperatur erwartet, die zwischen den Glasübergangstemperaturen der reinen Komponenten liegt.

$$f_{PPMA} = \frac{\left(\frac{1}{T_{g,PPMA-Phase}} - \frac{1}{T_{g,PMMA}} \right)}{\left(\frac{1}{T_{g,PPMA}} - \frac{1}{T_{g,PMMA}} \right)}$$

Gleichung 22

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

Das Ausmaß der Molmassenabhängigkeit des Glasüberganges, die insbesondere für den PMMA-Block nicht zu vernachlässigen ist, wird in Abb. 65 anhand von dargestellten Homopolymerproben PPMA und PMMA ersichtlich.

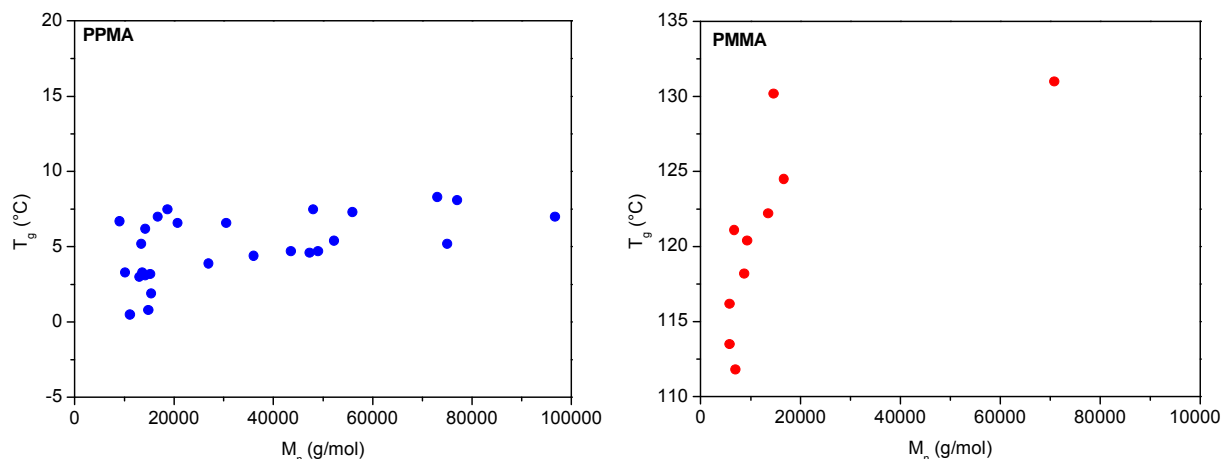


Abbildung 65: Molmassenabhängigkeit der Glasübergangstemperaturen von dargestellten Homopolymeren.

Die Wärmekapazität (definiert als die Wärmemenge, die einer Probe zugeführt werden muss, um sie um die Temperaturdifferenz ΔT zu erwärmen) kann als die Wärmemenge betrachtet werden, die einzelne Polymersegmente und somit jede Atomgruppe an und entlang der Polymerkette in einen höheren Schwingungszustand versetzt, was sich makroskopisch durch eine höhere Proben temperatur bemerkbar macht, mikroskopisch durch bessere Beweglichkeit ausgedrückt wird. Im Glaszustand werden mit fortlaufender Wärmezufuhr einzelne Segmente nach und nach beweglicher, die Probe wird langsam erwärmt. An einer Temperatur T_g steigt die Temperatur zunächst nicht weiter, zugeführte Wärme wird in die kooperative Bewegung von Kettensegmenten umgewandelt und aus dem Glas wird eine Flüssigkeit. Hier steigt die Wärmekapazität sprunghaft an. Kettensegmente gewinnen Freiheitsgrade bzgl. ihrer Beweglichkeit, folglich muss bei Temperaturen $> T_g$ mehr Wärme zugeführt werden, um die Probe um ΔT zu erwärmen.

Praktisch wird die Glasübergangstemperatur nach der Halbstufenregel ermittelt, indem, wie in Abb. 66 verdeutlicht, die Wärmekapazitätskurve für Glas und Flüssigkeit extrapoliert und die Glasübergangstemperatur T_g mit dem Wert bestimmt wird, an dem die Kurve den halben Wert der Stufenhöhe schneidet. Die Datenbankwerte der Homopolymere PMMA, PEMA und PBMA [176] in Abb. 66 dienen als Vergleichs- und Vorstellungshilfe, da keine Datenbankwerte für Poly(n-pentylmethacrylat) vorhanden sind, und zeigen den typischen Verlauf der spezifischen Wärmekapazität Δc_p (bei konstantem Druck p) von Alkylmethacrylaten in Abhängigkeit von der Temperatur mit typischen Anstiegen von $0,004 \text{ J/(g}\cdot\text{K}^2)$ sowohl für das Glas als auch für die Flüssigkeit.

Anhand der in Abb. 66 dargestellten DSC-Kurven eines PPMA-Precursors und des entsprechenden Diblockcopolymers wird ersichtlich, dass Mikrophasenseparation erfolgt. Im Homopolymerprecursor ist ein Phasenübergang deutlich zu erkennen, der dem Glasübergang von PPMA entspricht. In der Diblockcopolymerprobe wird das Auftreten einer zweiten Stufe entsprechend eines Phasenüberganges bei 110°C beobachtet, der der Glasübergangstemperatur des PMMA-Blockes entspricht. Gleichzeitig wird ein Anstieg der T_g des PPMA-Blockes beobachtet, was ein Zeichen dafür sein kann, dass keine reine

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

Phase vorliegt, sondern zu einem Teil PMMA in der PPMA-reichen Phase gelöst ist. Für manche Diblockcopolymerproben wird auch ein Absinken der T_g des PMMA-Blockes beobachtet, wobei an dieser Stelle ein direkter Vergleich mit dem entsprechenden Homopolymer schwerer fällt, weil keine direkte Messung möglich ist. Stattdessen wurde in diesen Fällen ein PMMA-Homopolymer zum Vergleich herangezogen, das eine dem PMMA-Block des Diblockcopolymerers sehr ähnliche Molmasse aufweist.

Für die Homopolymere PPMA und PMMA zeigt sich eine Übereinstimmung von ermittelten Wärmekapazitäten und tabellierten Werten hinsichtlich des Anstiegs. Für Blockcopolymere gilt dies nicht mehr.

Für Diblockcopolymere PPMA-b-PMMA treten für einen Großteil der Proben zwei Stufen in der Δc_p -Kurve auf, von denen die niedrigere in der Nähe der ermittelten Werte des Glasübergangs von PPMA liegt, die höhere im Bereich des Glasübergangs von PMMA. Die Stufenhöhen sind extrem schwach ausgeprägt, teilweise in der Größenordnung von $0,02 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$. Der Anstieg $d\Delta c_p/dT$ stimmt nicht mit dem üblichen Anstieg für Alkylmethacrylate überein, die drei Bereiche Glas // PPMA (l) + PMMA (s) // Flüssigkeit weisen unterschiedliche Steigungen auf.

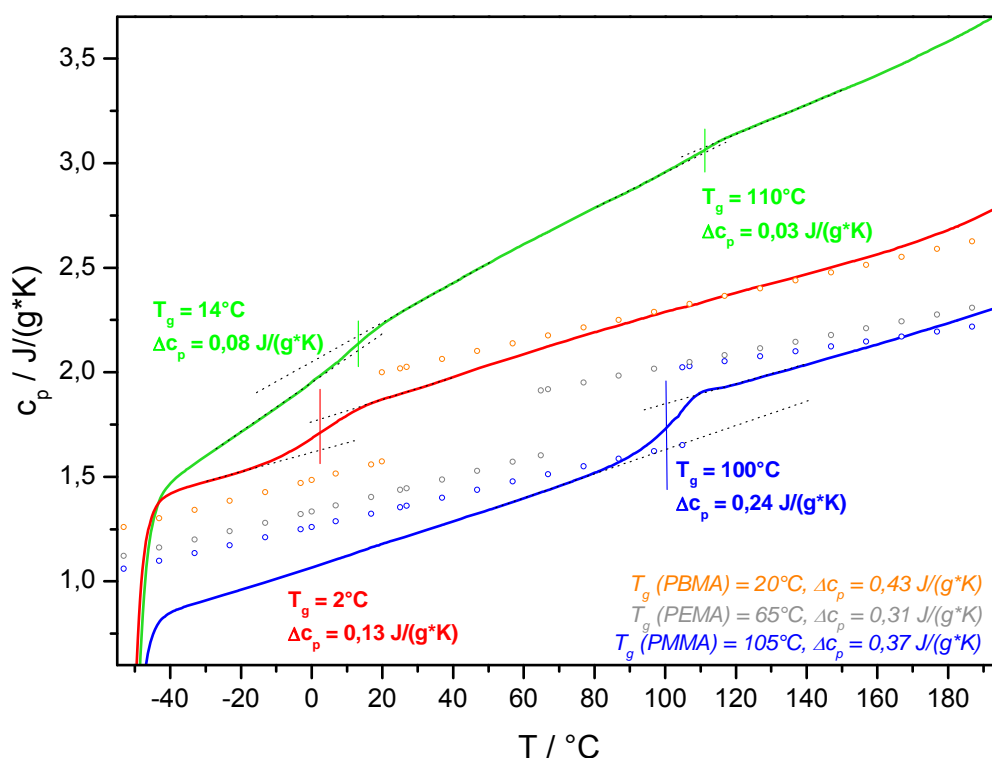


Abbildung 66: DSC-Kurven eines unfunktionalisierten Diblockcopolymeren (**PM03**), des entsprechenden PPMA-Precursors (**PM03-A**) und eines PMMA (**M09**) entsprechender Molmasse. Dazu Datenbankwerte [176] von **PMMA**, Poly(ethylmethacrylat) **PEMA**, und Poly(n-butylmethacrylat) **PBMA**.

Für mono- und difunktionalisierte Proben ergeben sich keine messbaren Unterschiede im Vergleich zu nichtfunktionalisierten Proben, wie anhand von ausgewählten Proben in Abb. 67 dargestellt.

Ermittelte Glasübergangstemperaturen und Wärmekapazitätsdifferenzen sind für eine Auswahl von Diblockcopolymeren in Tab. 7 zusammengefasst.

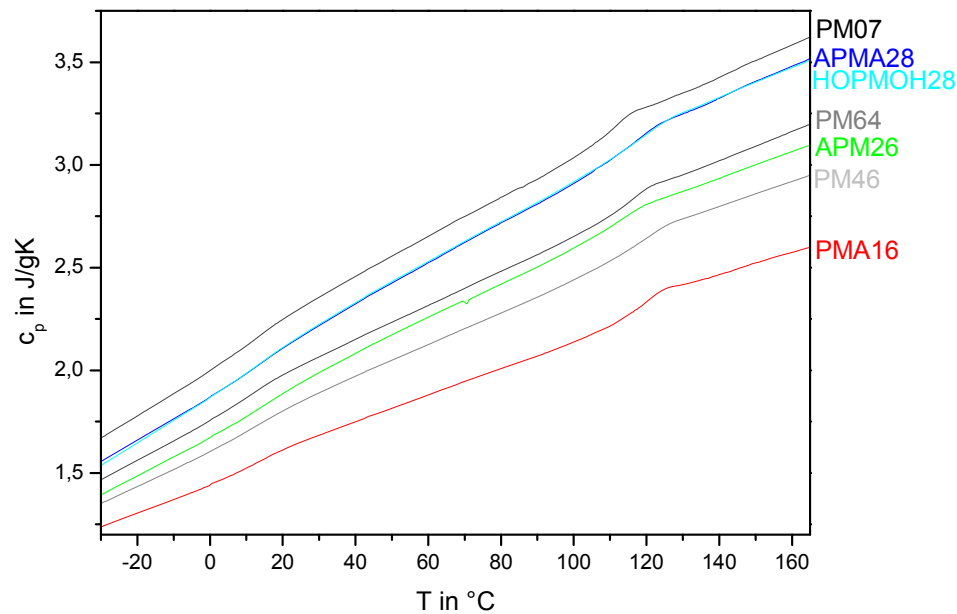


Abbildung 67: Vergleich der DSC-Kurven von nicht-, mono- und difunktionalisierten Proben.

Tabelle 7: Glasübergangstemperaturen und Wärmekapazitäten.

Proben- bezeichnung	M _n (GPC) [g/mol]	Zusammensetzung PMA / MMA [mol%]	Ermittelte Glasübergangs- temperaturen [°C]	Δc _p [J/(g*K)]
PM69	407000	81 / 19	12 / 59	0,06 / 0,04
PM60	16000	75 / 25	17 / -	0,06 / -
PM01	175000	74 / 26	16 / 68*	0,18 / 0,11*
PM67	193000	71 / 29	12 / 93 / 121	0,07 / 0,03 / 0,02
PM70	184000	70 / 30	13 / 118	0,05 / 0,03
PM63	360000	70 / 30	9 / 64 / 114	0,06 / 0,06 / 0,02
PM05	18000	68 / 32	22 / -*	0,37 / -
PM03	81000	67 / 33	14 / 110	0,08 / 0,03
PM04	65000	67 / 33	21 / 127*	0,19 / 0,05*
PM59	26000	67 / 33	16 / 114	0,06 / 0,05
PM20	25000	48 / 52	20 / 117	0,06 / 0,14
PM64	250000	46 / 54	13 / 114	0,04 / 0,06
PM68	78000	43 / 57	15 / 124	0,08 / 0,09
APM26	23000	43 / 57	18 / 112	0,07 / 0,07
PM08	117000	42 / 58	15 / 111*	0,30 / 0,17*
PM07	135000	42 / 58	15 / 109	0,06 / 0,08
PMA10	18000	40 / 60	24 / 111*	0,38 / 0,17*
PMA11	19000	40 / 60	23 / 116*	0,40 / 0,16*
PMA16	128000	40 / 60	13 / 118	0,05 / 0,11
PM46	30000	39 / 61	13 / 118	0,05 / 0,11
PMA19	28000	39 / 61	18 / 120*	0,16 / 0,16*
PMA21	29000	39 / 61	10 / 120*	0,16 / 0,16*
APMA28	25000	38 / 62	14 / 115	0,04 / 0,08
APMA29	23000	37 / 63	15 / 119*	0,28 / 0,13*

*DSC Q 1000, TA Instruments, alle anderen Mettler Toledo DSC822e, jeweils 10 K/min, 2. Heizkurve

Die Berechnung der Zusammensetzung der beiden Phasen erfolgt zunächst nach der Fox-Flory-Gleichung, Gl. 22. Hierzu werden die Glasübergangstemperaturen der beiden Phasen ermittelt, sowie Werte für die entsprechenden reinen Phasen. Durch Probenahme ist der Glasübergang des ersten, reinen Blockes PPMA leicht zugänglich, der Ver-

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

gleichswert für den zweiten Block wird von einem Polymer PMMA ähnlichen Polymerisationsgrades abgeleitet. Es ergeben sich ein Massebruch für PPMA-reiche und PMMA-reiche Phase, sowie der Masseanteil des jeweils im Unterschuss vorhandenen Polymers in seiner Phase.

Eine Abschätzung der Genauigkeit der Rechnung ergibt sich nach Abb. 68, in der im ersten Balken die aus den tatsächlichen Werten ermittelten Zusammensetzungen für PMMA-reiche und PPMA-reiche Phase dargestellt sind. In den folgenden Balken wurde jeweils eine der vier Glasübergangstemperaturen um 3 K variiert und die Auswirkungen auf die Berechnung verfolgt. Es ergeben sich leichte Schwankungen sowohl im Verhältnis der Phasen zueinander, als auch im Verhältnis der in der Phase gelösten Bestandteile. Es werden aber in diesem Fall immer etwa 75 % des Polymers der PPMA-reichen Phase zugeordnet, 2 – 3 % davon sind gelöstes PMMA, und etwa 25 % bilden die PMMA-reiche Phase, 2 – 5 % davon als gelöstes PPMA.

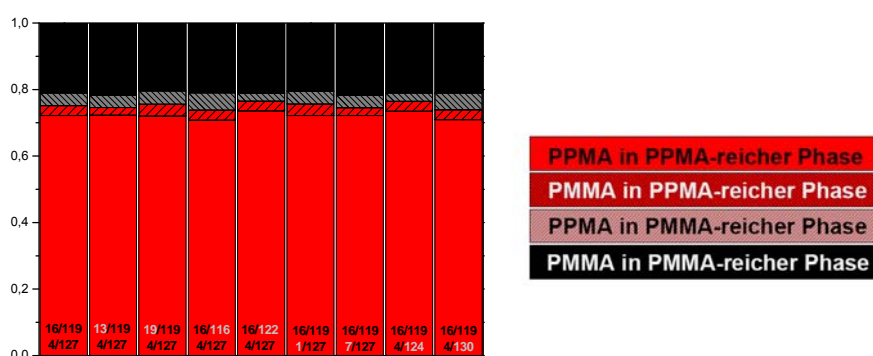


Abbildung 68: Fehlerbetrachtung für die Probe PM03, 67/33 mol/mol, bei Abweichung der bestimmten Glasübergänge für die PPMA- und PMMA-reiche Phase bzw. für die Glasübergänge der reinen Komponenten um +/- 3 K.

Für Blockcopolymere unterschiedlicher Zusammensetzung ergibt sich in Abhängigkeit von der Molmasse das in Tab. 8 und visuell in Abb. 69 dargestellte Bild, aus dem hervorgeht, dass sich anhand der Messdaten zunächst kein stimmiger Zusammenhang zwischen den Zusammensetzungen ergibt.

Tabelle 8: Nach Fox-Flory berechnete Massefraktionen von PPMA und PMMA in PPMA-reicher und PMMA-reicher Phase.

Probe	$N_{\text{PPMA}} - N_{\text{PMMA}}$	PPMA-reiche Phase		PMMA-reiche Phase	
		PPMA	PMMA	PPMA	PMMA
PM69	2500 – 530	0,81	0,07	0,06	0,06
PM01	620 – 780	0,56	0,03	0,26	0,15
PM07	330 – 830	0,49	0,05	0,03	0,42
PMA16	310 – 790	0,48	0,07	0,03	0,42
PM03	360 – 250	0,72	0,03	0,04	0,21
PMA21	100 – 140	0,50	0,04	0,00	0,46
PMA19	90 – 130	0,49	0,06	0,01	0,44
APMA28	80 – 120	0,48	0,04	0,00	0,47
PM20	100 – 100	0,58	0,08	0,01	0,33
APM26	90 – 100	0,53	0,04	0,01	0,42
PMA11	65 – 90	0,49	0,09	0,02	0,40
PM05R	90 – 40	0,61	0,05	0,16	0,18

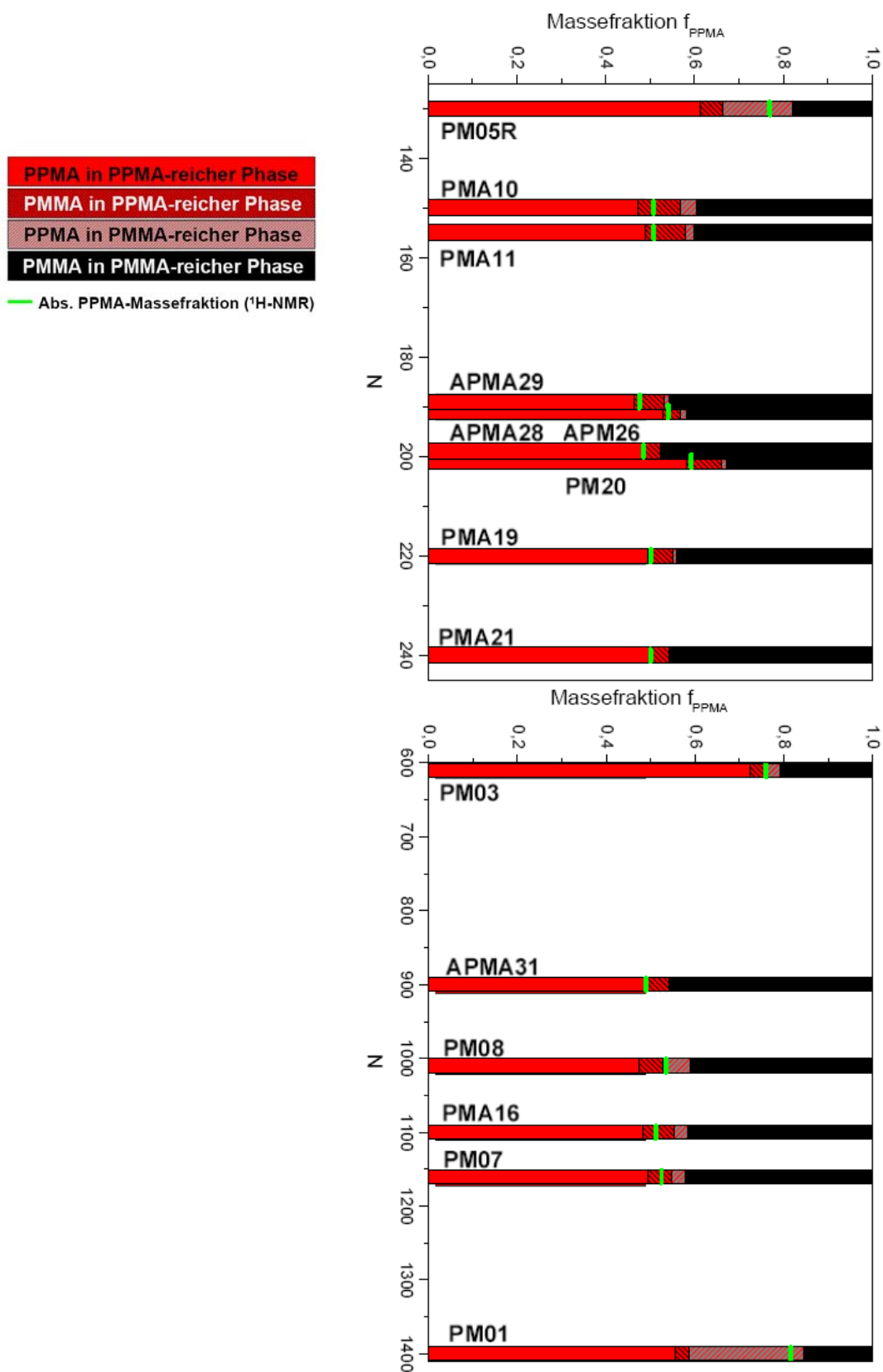


Abbildung 69: Nach Fox-Flory berechnete Massefraktionen von PPMA und PMMA in PPMA-reicher und PMMA-reicher Phase in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad.

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

Die meisten Proben enthalten sehr wenig PPMA in der PMMA-reichen Phase und wenig PMMA in der PPMA-reichen Phase. Zwei Proben, die mit dem niedrigsten und die mit dem höchsten Polymerisationsgrad (einmal mit lamellarer, einmal mit zylindrischer Morphologie), zeigen eine sehr niedrige Glasübergangstemperatur für die PMMA-reiche Phase, was sich mit einem außergewöhnlich hohen PPMA-Anteil in der Phase begründen lässt. Tatsächlich ist nicht klar, wieso dies so ist. In der Vorgängerarbeit [10] wurde festgehalten, dass Blockcopolymere mit niedrigen molaren Massen (< 80000 g/mol) mehr PMMA in der PPMA-Phase aufweisen als umgekehrt, während bei höheren Molmassen mehr PPMA in der PMMA-reichen Phase vorliegt als umgekehrt. Die obige Abbildung, Abb. 69, widerlegt diesen Zusammenhang teilweise.

Desweiteren finden wir neben einigen wenigen Proben, die nur eine Glasübergangstemperatur nahe der PPMA- T_g aufweisen, obwohl 25 bis 30 mol% MMA-Einheiten vorhanden sind und bei vollständiger Mischbarkeit eine deutlich erhöhte, als Misch- T_g zu betrachtende Glasübergangstemperatur bei höheren Temperaturen zu erwarten wäre, auch solche Proben, in denen der Verlauf der Wärmekapazität das Vorhandensein von drei Phasen andeutet. Wie in den Abb. 70 und 71 deutlich wird, tritt neben den erwarteten Glasübergangstemperaturen für die Mischphasen eine weitere, sehr schwache Stufe nahe dem Glasübergang von reinem PMMA auf.

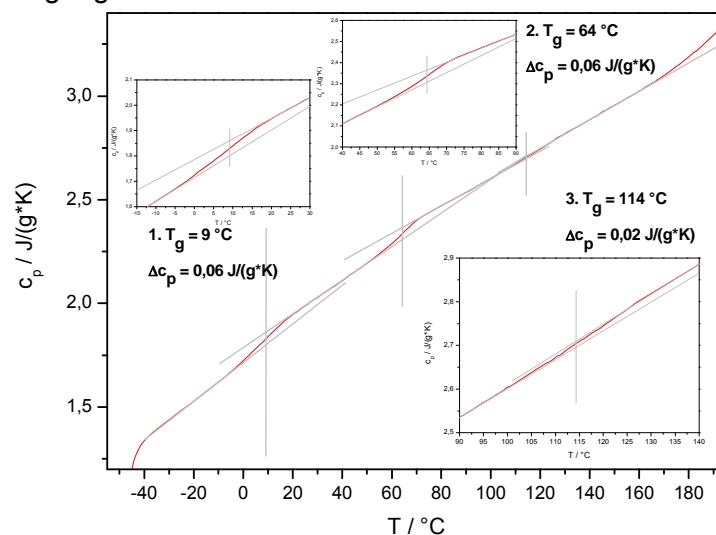


Abbildung 70: DSC-Kurve der Probe PM63 (70/30 – 360000 g/mol).

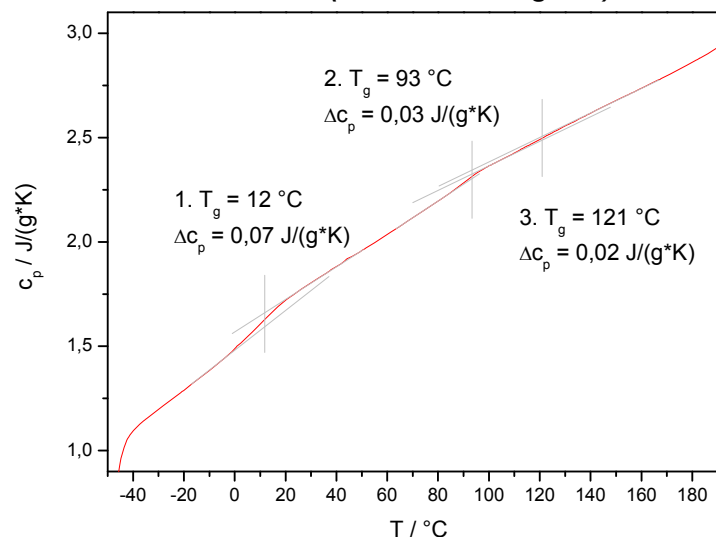


Abbildung 71: DSC-Kurve der Probe PM67 (72/28 – 193000 g/mol).

Wie kann man sich diese Ergebnisse nun auf molekularer Ebene vorstellen? Für die meisten der untersuchten Diblockcopolymere treten zwei Glasübergänge auf, die nahe den Glasübergangstemperaturen der Homopolymere PPMA und PMMA bestimmt wurden. Wie über die Fox-Flory-Gleichung berechnet werden konnte, ist der PMMA-Anteil der weichen Phase für alle untersuchten Proben mit 5 – 10 % gering, die PPMA-Fraktion der bei Raumtemperatur glasartigen Phase schwankt jedoch stark ohne offensichtlichen Bezug zu Zusammensetzung oder Polymerisationsgrad. Auffallend sind einige Proben mit besonders hohem PPMA-Anteil in der PMMA-reichen Phase, eine Probe mit nur einer einzigen Glasübergangstemperatur und einige Proben, in denen sogar drei Glasübergänge auftreten.

Ein methodisches Problem der Bestimmung der Glasübergangstemperatur durch DSC ist, dass die Messung über einen breiten Temperaturbereich erfolgt. Dies ist natürlich zwingend erforderlich, für Blockcopolymere stellt sich jedoch unter diesen Bedingungen das Problem der Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters $\chi \sim 1/T$. Die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen in Bezug auf die Mikrophasenseparation erfolgt in zwei verschiedenen Systemen, so dass die Vergleichbarkeit der Werte auch im Hinblick auf die berechneten Phasenzusammensetzungen als sehr kritisch betrachtet werden muss.

Im Verlauf des Aufheizens beginnt sich die PPMA-reiche Phase bei etwa 10 – 15 °C zu verflüssigen, wir beobachten einen Anstieg der Wärmekapazität und schlussfolgern, dass die Beweglichkeit der PPMA-Blöcke deutlich zunimmt. Mit steigender Temperatur und sinkendem Wert des Wechselwirkungsparameters, oberhalb 25 °C mit Werten von $\chi < 0,065$, nimmt die Tendenz zur Mikrophasenseparation ab, d. h. das System gewinnt weniger Energie durch die Ausbildung einer scharfen Grenzfläche und der strikten Trennung von PMA- und MMA-Segmenten, als es bei geringeren Temperaturen der Fall wäre.

Denkbar ist, dass bei weiterem Temperaturanstieg das Produkt χN so klein wird, dass die Blöcke mischbar werden, d. h. bei Auftragung von χN gegen die Zusammensetzung im Koordinatensystem des Phasendiagrammes fällt χN unter die Spinodale, ggf. sogar unter die Binodalkurve, und spätestens bei dieser Temperatur sollten die ehemals mikrophasenseparierten Blockcopolymerketten in ein vollständig mischbares, einphasiges System übergehen, das eine einzige Glasübergangstemperatur aufweist, die je nach Zusammensetzung zwischen den Glasübergangstemperaturen der reinen Komponenten erwartet wird. Tatsächlich können wir Proben – insbesondere solche, die bereits bei 25 °C nur knapp oberhalb der Spinodalbedingung existieren, also nur geringe Molmassen aufweisen – benennen, in denen dieser Fall einzutreten scheint. Hierzu zählen die Proben PM05 und PM60, für die mit 22 und 17 °C jeweils nur eine Glasübergangstemperatur knapp oberhalb der Glasübergangstemperatur der reinen PPMA-Phase bestimmt werden konnte. Für die Probe PM60 wird allerdings bei ca. 80 °C ein Knick in der DSC-Kurve festgestellt (vgl. Abb. 72), der zwar nicht auswerbar ist, aber das Auftreten einer weiteren Glasübergangstemperatur andeutet.

Für Proben, deren Produkte χN groß sind, kann bei Temperaturerhöhung kein Überschreiten der Spinodalbedingung erfolgen, demzufolge tritt bei erhöhten Temperaturen in den nach wie vor mikrophasenseparierten Systemen bei etwa 120 °C das Erweichen der PMMA-Phase auf. Für die meisten der untersuchten Proben kann dieser Fall beobachtet werden.

Für Proben, in denen drei Phasenübergänge beobachtet werden können, kann man entsprechend der bestimmten Übergangstemperaturen annehmen, dass es sich um eine nahezu reine PPMA-Phase, eine nahezu reine PMMA-Phase sowie eine Mischphase

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

handelt, in der PPMA- und PMMA-Blöcke gemischt vorliegen. Auch hier wird bei niedrigen Temperaturen ein mikrophasensepariertes System untersucht, in welchem bei etwa 10 – 15 °C das Erweichen der PPMA-Phase zu beobachten ist. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur könnte man vermuten, dass die gut beweglichen PPMA-Blöcke an der Grenzschicht zur PMMA-Phase zu zerren beginnen und/oder in diese eindringen und sie aufzulösen beginnen. Der sinkende Wechselwirkungsparameter würde eine Anreicherung von PMMA in der PPMA-Phase erlauben, während die umgekehrte Anreicherung von PPMA in der PMMA-Phase erschwert wird, weil die PMMA-Phase noch immer glasartig vorliegt. Schließlich könnte eine Zusammensetzung erreicht werden, in der das System erneut erstarrt, bevor die steigende Temperatur es wieder verflüssigen würde. Dann kann mittels DSC der Temperaturbereich erfasst werden, in dem die erneute Verflüssigung erfolgt. Nun kann zu diesem Zeitpunkt bereits die gesamte PMMA-Phase in die PPMA-Phase eingetreten sein, dann könnte man wie für die Probe PM01 die Glasübergänge von einer nahezu reinen PPMA-Phase und einer Mischphase beobachten. Ausserdem kann im Inneren der Mischphase ein Rest von nahezu reinem PMMA existieren, der bei weiterem Temperaturanstieg bei etwa 120 °C verflüssigt, so dass insgesamt drei Glasübergangstemperaturen bestimmt werden können. In Diblockcopolymerproben mit sehr hohen Molmassen und PPMA-Gehalten ≥ 70 mol% scheint dieser Fall einzutreten, vgl. Abb 70 und 71. Die Probe PM69 mit einer Molmasse von 407000 g/mol und einem PPMA-Gehalt von 81 mol% zeigt zwei auswertbare Glasübergangsstufen und bei etwa 120 °C einen durch einen Knick angedeuteten Übergang entsprechend der Phasen von reinem PPMA, einer Mischphase und reinem PMMA, vgl. Abb. 72. Demnach wäre für das Verhalten der Blockcopolymerproben bei Temperaturanstieg wohl entscheidend, wie gut die PPMA-Ketten in die PMMA-Phase eindringen können, um auf den sinkenden Wechselwirkungsparameter zu reagieren, und wie kompakt die PMMA-Phase vorliegt, um diesen Effekt zu verlangsamen.

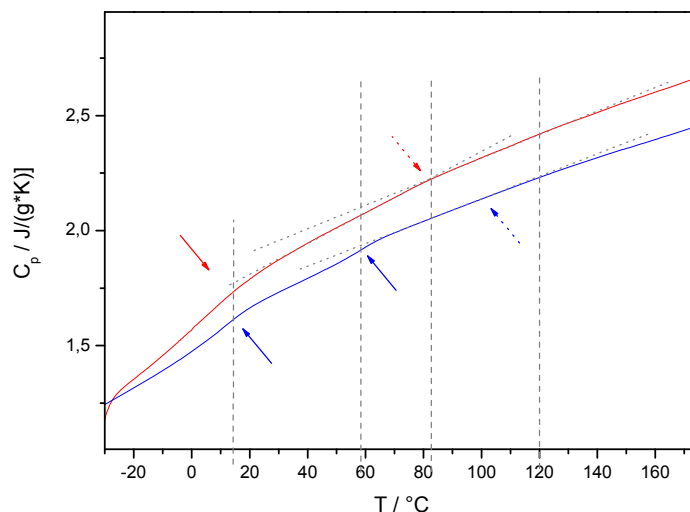


Abbildung 72: DSC-Kurven der Proben **PM69 mit zwei auswertbaren und einer angedeuteten Stufe bei ca. 120 °C und **PM60** mit einer auswertbaren und einer angedeuteten Stufe bei ca. 80 °C.**

Die Ergebnisse für multifunktionalisierte Proben dagegen sind schwer fassbar. Allylgruppen neigen zur Vernetzung. Diese exotherme Reaktion kann man auch im Verlauf einer DSC-Messung verfolgen. Allerdings führt das dazu, dass im zweiten Heizlauf naturgemäß ein völlig anderes Material untersucht wird und keine vergleichbaren Werte erhalten werden können. Damit kann keine Bestimmung einer Glasübergangstemperatur von Polyallylmethacrylat erfolgen, wie in Abb. 73 anhand von erster und

zweiter Heizkurve deutlich wird. Im Blockcopolymer PAImMA-PMMA wird aus demselben Grund nur ein Glasübergang von PMMA nachgewiesen.

Für die hydroborierte Form des Blockcopolymer PHpmM-PMMA kann ebenfalls keine Glasübergangstemperatur bestimmt werden, wie ebenfalls in Abb. 73 deutlich wird. Der Grund hierfür ist nicht klar, könnte aber mit der großen Zahl von möglichen Wasserstoffbrückenbindungen zusammenhängen.

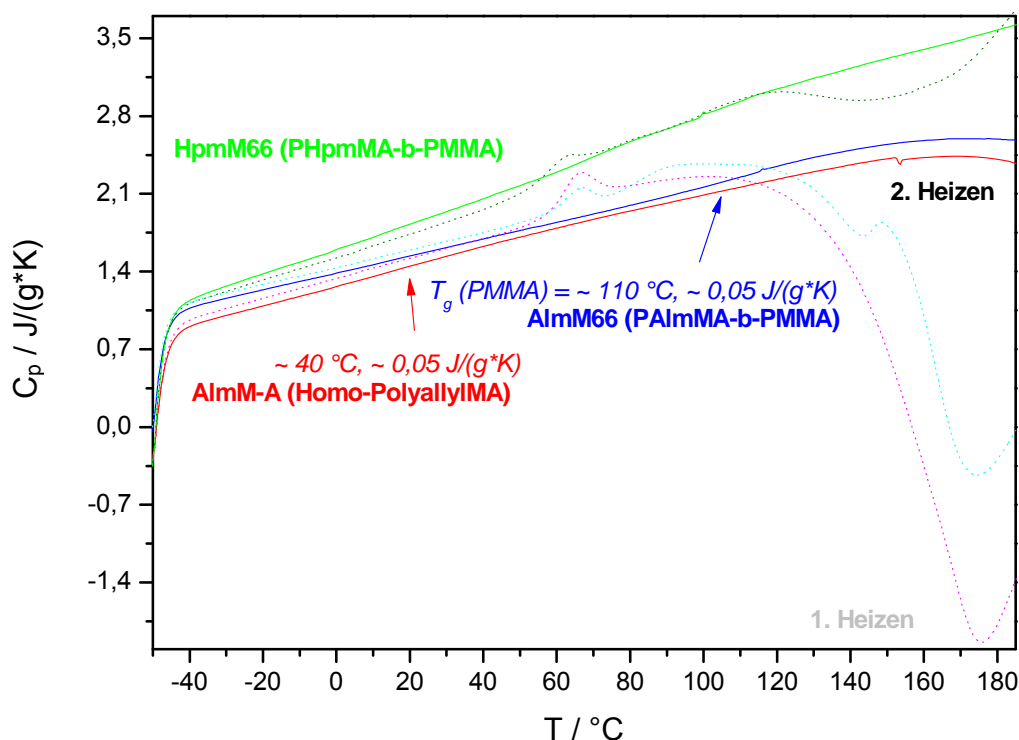


Abbildung 73: 1. Heizkurve und 2. Heizkurve von Homo-Polyallylmethacrylat PAImMA-PMMA und PHpmMA-PMMA.

3.3.1.2 Morphologieuntersuchungen

Nicht-, mono- und difunktionalisierte Diblockcopolymere

Die Mikrophasenseparation von PPMA-PMMA-Diblockcopolymeren konnte mittels kalorimetrischen Untersuchungen nachgewiesen werden. Unter Zuhilfenahme der Fox-Flory-Gleichung konnten diese Ergebnisse zur Berechnung der Zusammensetzung der resultierenden Phasen herangezogen werden.

Die Tatsache der Mikrophasenseparation allein reicht aber nicht aus, um das Phasenverhalten der Blockcopolymere verstehen zu können. Daher werden im folgenden die Ergebnisse der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) sowie bildgebender Verfahren (TEM, AFM) zusammengefasst, um eine Vorstellung über die Morphologie der Blockcopolymere in Abhängigkeit von Zusammensetzung und dem Produkt χN zu gewinnen.

Die Proben werden im folgenden in zwei Gruppen mit zwei Zusammensetzungsbereichen entsprechend Abb. 74 zusammengefasst und zusammenhängend diskutiert.

Zunächst wird die Gruppe der Diblockcopolymerproben beschrieben, in der die Zusammensetzung mit 37 – 48 mol% PPMA zu vergleichbaren Volumenanteilen in den Phasen führt. Eine weitere Unterteilung erfolgt nach steigenden Molmassen.

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

In dieser Gruppe werden neben unfunktionalisierten Diblockcopolymeren eine Reihe von mono- und difunktionalisierten Proben und der Einfluss der funktionellen Gruppen auf die Morphologie der Probe betrachtet.

Die Ergebnisse werden am Ende des Abschnitts in Tab. 9 zusammengefasst.

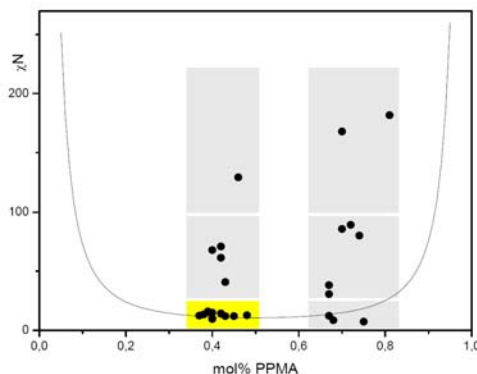


Abbildung 74: Erste Gruppe von Diblockcopolymeren, unterer Molmassenbereich. Die im folgenden Abschnitt diskutierten Proben sind gelb hinterlegt.

Zunächst wurden an den Bulkproben Röntgenkleinwinkelstreuversuche durchgeführt, dazu wurden üblicherweise die „as-synthesized“-Proben sowie oberhalb der oberen Glasübergangstemperatur getemperte Proben untersucht. Ein typisches Streubild einer Probe (PM46) ist in Abb. 75 dargestellt. Man erkennt deutlich den Reflex der ersten Langperiode als hellen Ring, für genauere Bestimmungen wurde die Streuintensität mit dem Logarithmus des Streuvektorquadrats multipliziert und gegen den Streuvektor aufgetragen. Die resultierende Kurve, die sich aus der Integration über alle Winkel entlang der Scherrer-Kreise ergibt, ist in Abb. 76 reproduziert und zeigt neben dem Reflex der ersten Langperiode auch einen sehr schwachen zweiten und einen schwachen dritten Reflex für den doppelten und dreifachen Wert des Streuvektors q bzw. des reziproken Abstandes $1/d$. Aus der relativen Lage der Reflexe zueinander lässt sich auf eine lamellare Morphologie schließen, aus der Position des ersten Reflexes kann die Periodizität, d. h. die Dicke einer Lamelle mit $d = 30$ nm bestimmt werden.

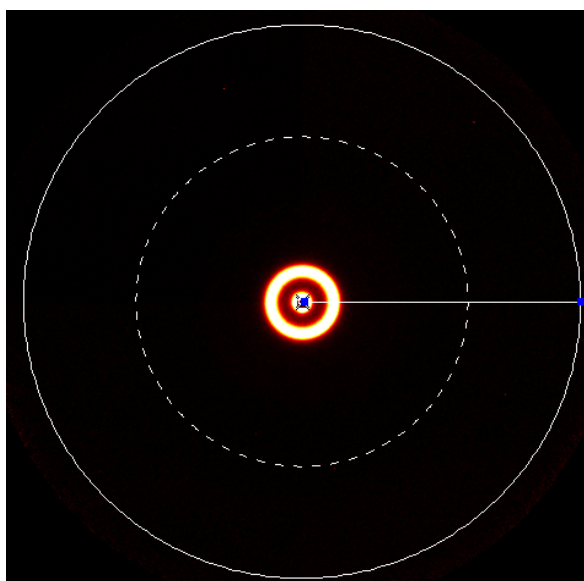


Abbildung 75: Röntgenstreubild einer lamellaren Probe (PM46).

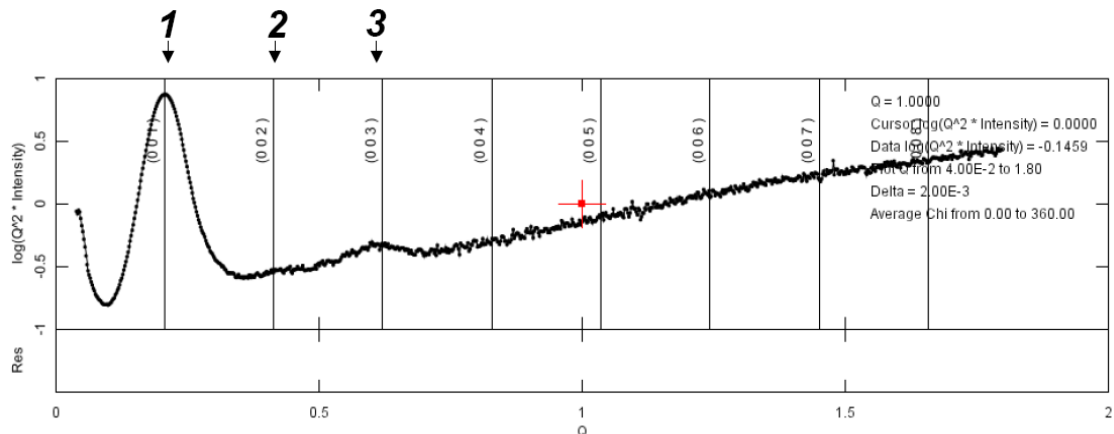


Abbildung 76: SAXS-Profil der Probe PM46, LAM, $d = 30$ nm.

Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen eines durch langsames Eindampfen erhaltenen Lösungsfilms der Probe PM46 sind in Abb. 77 dargestellt. Die Lösungsfilmproben mit vergleichsweise hohen Dicken bis zu einigen Millimetern werden im übrigen nicht als dünne Filme, sondern als Bulkproben betrachtet. Deutlich zu erkennen sind Linien schwankenden Durchmessers, die in hoher Vergrößerung etwas strickmusterartig wirken. Da weder die Orientierung der Probe relativ zur Schnittebene noch die Ausprägung einer Fernordnung bekannt sind, können Linien prinzipiell als Zylinder oder Lamellen interpretiert werden. Aufgrund der oben beschriebenen SAXS-Resultate kann aber die Schlussfolgerung, dass es sich um eine lamellare Probe handelt, gezogen werden. Helle Bereiche werden der PMMA-Phase zugeschrieben, da die Linien an manchen Stellen wie auseinandergerissen wirken, ohne dass sich an der Form der hellen Linien etwas ändert, so dass diese als glasartig und die dunklen Bereiche als zähflüssig verstanden werden. Die Schwankungen im Durchmesser der PMMA-Bereiche werden demzufolge Störungen in der Fernordnung, sprich einer Ausbeulung der Lamellen, zugeschrieben. Wiederholungseinheiten liegen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenanalyse in der Größenordnung von 20 bis 40 nm, in den als verzerrt betrachteten Bereichen bis zu 80 nm.

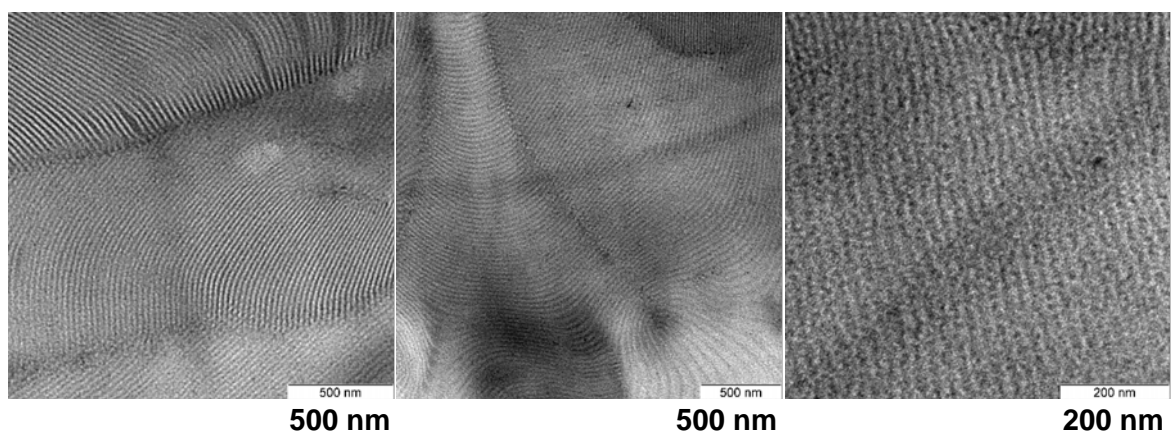


Abbildung 77: TEM-Aufnahmen eines Dünnschnittes des Lösungsfilms der Probe PM46.

Durch Tempern der „as-synthesized“-Proben können sowohl Phasenseparation als auch Orientierung der Probe verbessert werden und man findet ggf. ein ausgeprägteres SAXS-Profil, das Rückschlüsse über die morphologische Struktur erlaubt.

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

Durch längere Messzeiten (inpraktikabel) oder durch Erhöhung der Einstrahlintensität kann ebenfalls ein verbessertes Profil gewonnen werden. An der Beamline A2 am Hasylab des DESY in Hamburg wurden SAXS-Experimente mit Synchrotron-Strahlung ($\lambda = 1,50 \times 10^{-10}$ m) durchgeführt, mit deren Hilfe oftmals drei oder mehr Reflexe detektiert werden konnten. Zudem erlaubt der Versuchsaufbau an der A2 temperaturabhängige Messungen, so dass zusätzliche Informationen über thermische Effekte erhalten werden konnten. In Abb. 78 sind die Konturplots von zwei temperaturabhängigen Messungen an einer „as-synthesized“ Probe und der entsprechenden getemperten Probe wiedergegeben.

Bei der ersten Aufnahme handelt es sich um die „as-synthesized“ Probe PMA10, die einen intensiven Reflex für den Abstand $d = 15$ nm zeigt. Dieser verschiebt sich ab einer Temperatur kurz oberhalb von 100 °C zu höheren Werten, bis er mit etwa 17 nm konstant bleibt. Ein zweiter Reflex kann nicht detektiert werden. Die getemperte Probe PMA10-T120 dagegen zeigt neben dem ersten einen schwachen zweiten Reflex bei knapp 9 nm, der Schluss auf eine lamellare Morphologie mit Lamellenabständen von 17 nm ist damit zulässig.

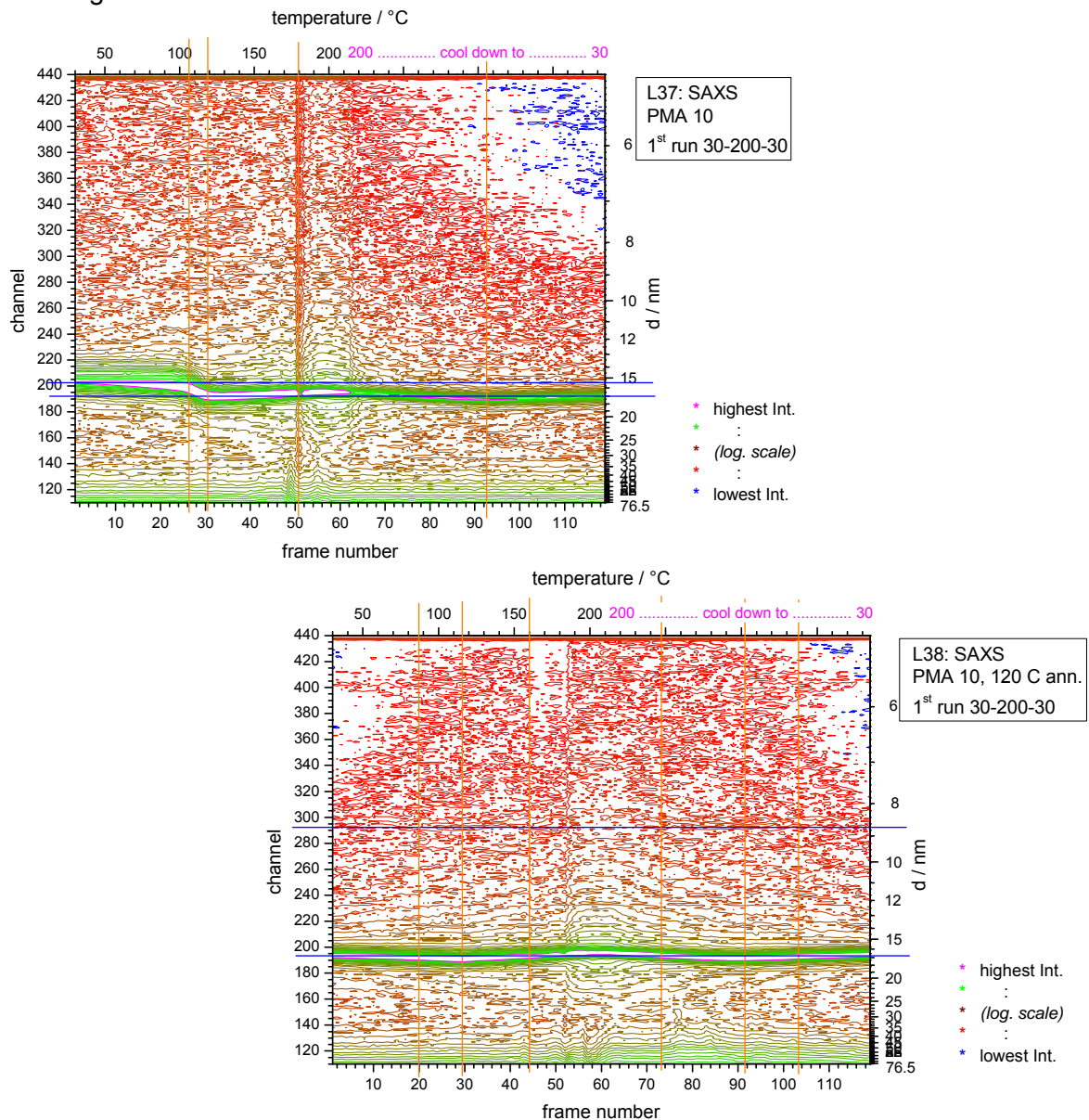


Abbildung 78: Konturplot der Proben PMA10 (oben) und PMA10-T120 (unten).

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

Für einige Proben nahe der Zusammensetzung 40/60 (bei ungefähr gleichen Volumenanteilen von PPMA-reicher Phase und PMMA-reicher Phase) tritt ein sehr interessanter Effekt besonders deutlich auf. Am ersten Reflex in der obigen Abbildung erkennt man bereits, dass die Lamellenabstände sich temperaturabhängig verändern. Zuerst wird die erste Langperiode dicker, ab etwa 120 °C wieder dünner, beim Abkühlen genau entgegengesetzt dicker und ab ca. 120 °C wieder dünner. Auch an dieser Stelle ist zu bedenken, dass die Verträglichkeit der beiden Polymerblöcke miteinander und somit auch die Löslichkeit eines Blockes in der Nachbaphase von der Temperatur abhängig ist. Thermische Ausdehnungskoeffizienten von Reinstoffen sind in der Regel positiv, so dass zunächst beim Erwärmen eine Ausdehnung und beim Abkühlen das Zusammenziehen der Lamellen erwartet würde.

Deutlicher ist dieser Trend in der Wasserfalldarstellung für die Probe PMA11-T120 in Abb. 79 zu erkennen. Der zweite Reflex verschwindet zeitweise, was laut Auslöschregeln immer dann passiert, wenn die Dicke der beiden einzelnen Lamellenschichten identisch ist, d. h. die Wiederholungseinheit d sich aus zwei gleich dicken Schichten zusammensetzt. Zwischen 30 und 40 °C sowohl beim Heizen als auch beim Kühlen sind für die Probe PMA11 demnach die Verhältnisse so, dass beide Phasen das gleiche Volumen einnehmen und die Dicken der beiden einzelnen Lamellenschichten exakt gleich sind, nahe 200 °C verringert sich die Intensität erneut, d. h. tendenziell nähern sich die Dicken der beiden einzelnen Lamellenschichten wieder an, auch wenn sie keine vollständige Deckung erreichen.

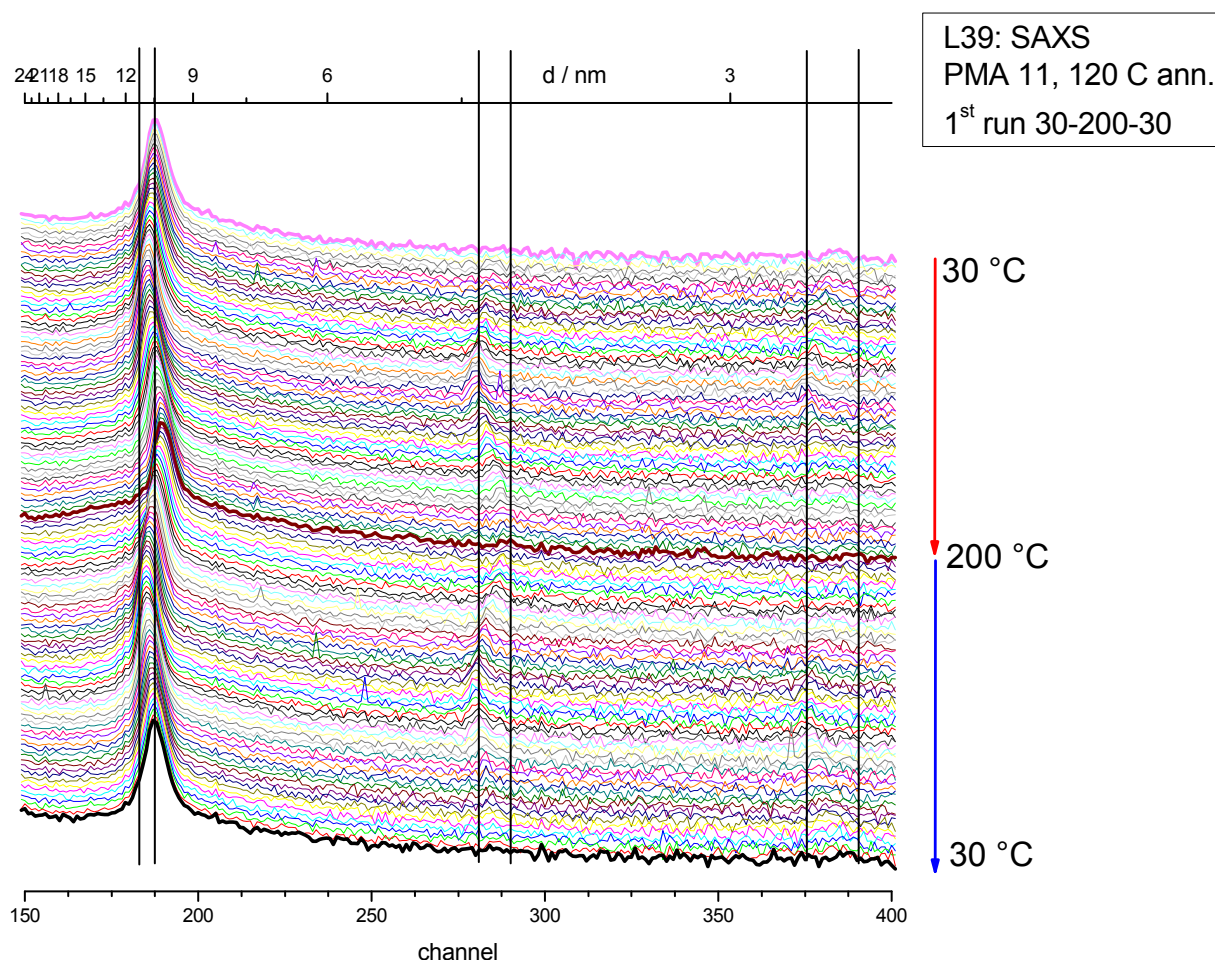


Abbildung 79: Wasserfallplot der Probe PMA11-T120

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

Da die meisten Stoffe sich beim Erwärmen ausdehnen, wurde zunächst angenommen, dass auch im Fall des untersuchten Blockcopolymersystems bei einer Erwärmung die Summe der Expansion beider Phasen zu beobachten ist. Tatsächlich tritt aber offensichtlich in Summe zunächst eine Expansion und dann ein Zusammenziehen der beiden Phasen auf, schematisch dargestellt in Abb. 80. Für die „as synthesized“ Proben wird im ersten Heizlauf ebenfalls zunächst eine Ausdehnung von Lamellen bzw. Zylindern beobachtet. Dies ist aber auf die Annäherung an das Gleichgewicht zurückzuführen und nicht reversibel, während die Lamellendickeänderung, die hier beschrieben wird, reversibel ist und sowohl beim Heizen als auch beim Abkühlen auftritt.

Nach [177] gilt für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von PMMA unterhalb T_g $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{K})$ und oberhalb T_g $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{K})$, sowie für PnBuMA als Näherung für PPMA oberhalb T_g $6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{K})$.

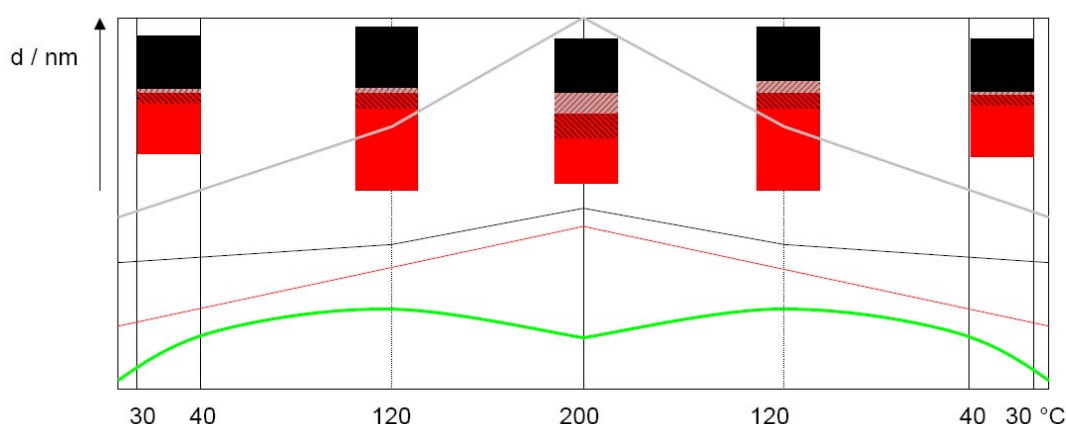


Abbildung 80: Für die Probe PMA11 (PMMA/PPMA // PMMA/PPMA = 0,40/0,02 // 0,09/0,49, aus Fox-Flory-Rechnung) sind Messwerte und Erwartungswerte (PPMA, PMMA, Summe PPMA + PMMA) schematisch dargestellt und den tendenziell erwarteten Veränderungen der Phasenzusammensetzung gegenübergestellt.

Im folgenden werden wir den Einfluss von ein oder zwei funktionellen Gruppen am Kettenende auf die Morphologie zeigen. Die Untersuchung mittels DSC hatte bereits ergeben, dass augenscheinlich kein Einfluss auf die Phasenseparation erfolgt. TEM-Aufnahmen von allyl- und hydroxylterminierten Diblockcopolymeren zeigen, wie in Abb. 81 dargestellt, die streifenförmige Abfolge von hellen und dunklen Bereichen, die für beide Fälle als Lamellen interpretiert werden. Die hellen Bereiche werden der PMMA-reichen, glasartigen Phase zugeschrieben. Diese scheint klarer abgegrenzt in der hydroxylterminierten Probe. Inwieweit es sich dabei um Präparationseffekte handelt, die bei mehrfachen Umfällen nach der Hydroborierung vermutlich nicht auszuschließen sind, kann nicht eingeschätzt werden. Die Wiederholungseinheiten liegen mit 15 bis 30 nm in der allylterminierten Probe und 18 bis 22 nm in der hydroxylterminierten Probe nahe beieinander und stimmen mit den aus SAXS-Messungen erhaltenen Lamellenabständen von 24 nm für beide Proben überein. Ein direkter Vergleich mit der Morphologie der nicht funktionalisierten Probe PM46 aus Abb. 77 deutet ebenfalls nicht auf signifikante Unterschiede hin.

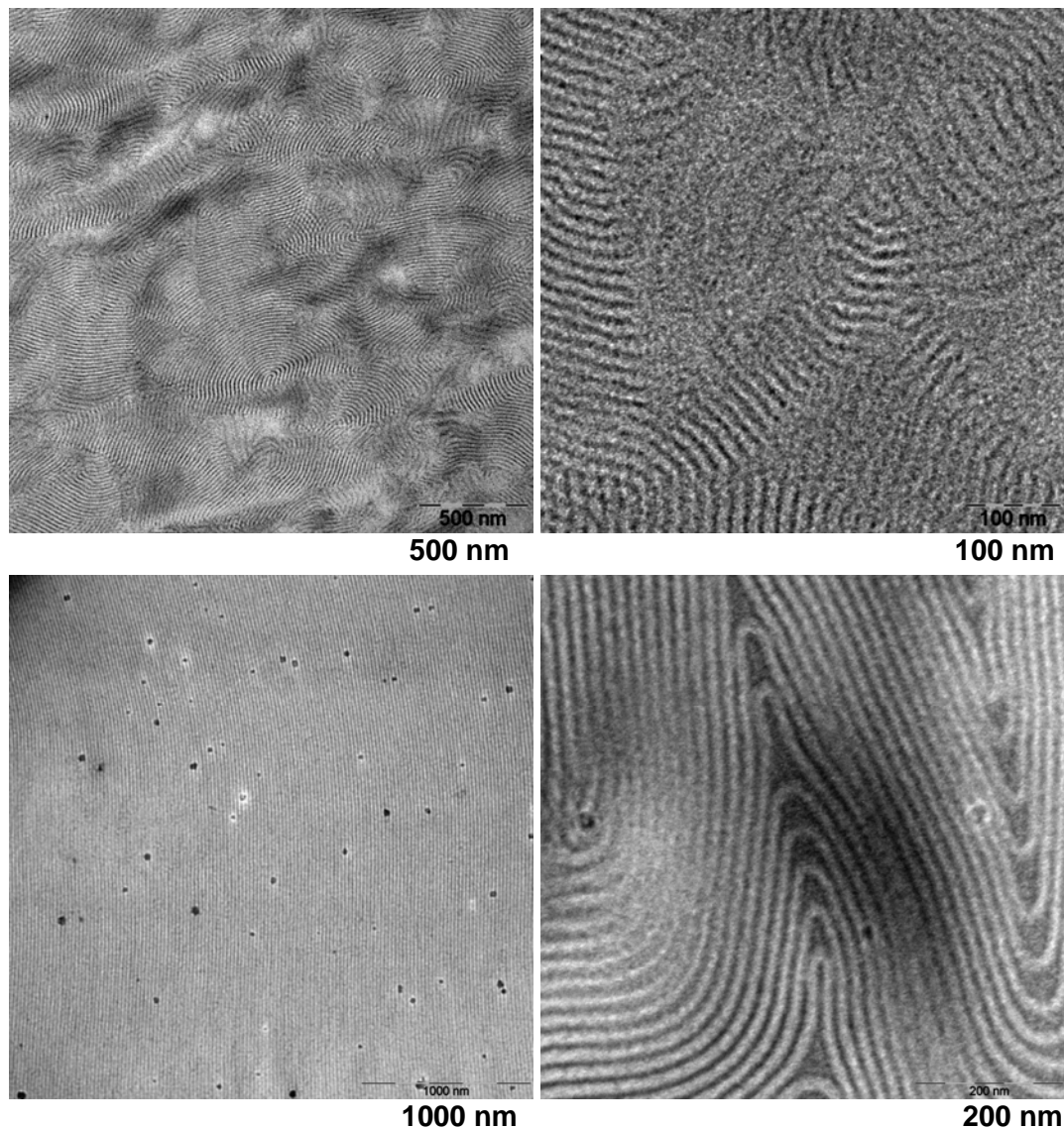


Abbildung 81: Vergleich der TEM-Aufnahmen von allyl- und hydroxylterminiertem Diblockcopolymer PMA19 (oben) bzw. PMOH19 (unten).

Auch die Verfolgung der Röntgenstreuung im Kleinwinkelbereich über die Temperatur bestätigt den oben beschriebenen Sachverhalt. In Abb. 82 sind die T-SAXS-Konturplots dreier aus demselben Ansatz stammender und daher in Bezug auf Molmasse und Zusammensetzung identischer Proben ohne und mit einer Allyl- bzw. Hydroxylterminierung gegenübergestellt, die alle drei ein vergleichbares Verhalten aufweisen. Nach dem ersten Aufheizprozess stellt sich eine Lamellendicke von 25 nm für alle Proben ein, die in den ungetemperten Proben noch bei ca. 20 nm gelegen hatte. Die lamellare Morphologie ist mit mindestens drei eindeutig auftretenden Reflexen jedoch unstrittig. Dasselbe gilt für zwei Proben mit doppelter Allyl- bzw. Hydroxylfunktionalisierung, die mit 20 und 21 nm ebenfalls vergleichbare Lamellendicken aufweisen, vgl. Abb 83.

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

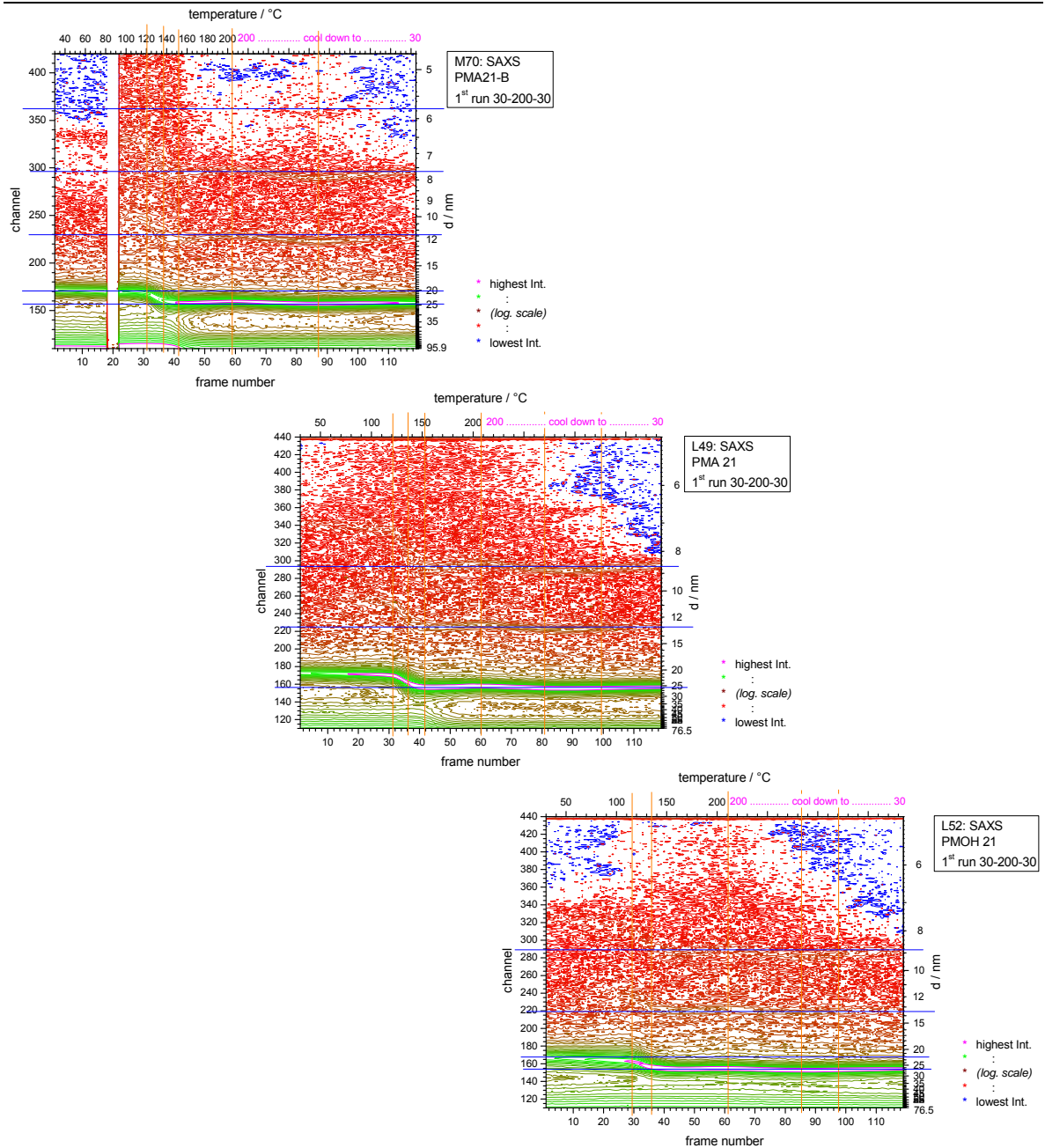


Abbildung 82: Konturplots der T-SAXS-Experimente an den Proben PMA21-B, PMA21 und PMOH21 (von oben nach unten) mit lamellarer Morphologie.

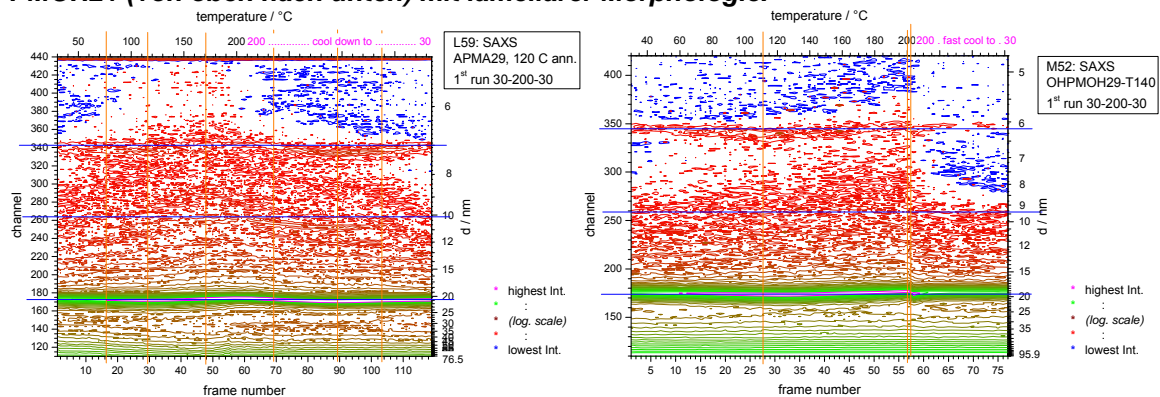


Abbildung 83: Konturplots der T-SAXS-Experimente an den Proben APMA29 (links) und HOPMOH29 (rechts) ebenfalls mit lamellarer Morphologie.

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

Im allgemeinen scheinen niedermolekulare Proben nicht sehr gut für die visuelle Untersuchung mittels TEM oder AFM geeignet zu sein. Selbst wenn einige Lösungsfilme durch sehr langsames Eintrocknen einer Lösung in THF erzeugt werden konnten, die nach Kontrastierung mit Rutheniumchlorid im TEM als lamellar phasensepariert identifiziert werden konnten, gab es dennoch eine Vielzahl von Proben in dieser Gruppe, deren Morphologie nur mittels SAXS eindeutig erkennbar war. Die Ergebnisse der Morphologieuntersuchung dieser Gruppe sind in Tab. 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Proben der ersten Gruppe von Diblockcopolymeren, unterer Molmassenbereich.

Probe	M _n [g/mol]	Zusammensetzung [mol/mol]	SAXS Morphologie (d [nm])	TEM Morphologie (d [nm])
APMA29	23000	37 / 63	LAM (21)	
HOPMOH29			LAM (20)	
APMA28	25000	38 / 62	LAM (24)	
HOPMOH28			LAM (23)	
PMA19	28000	39 / 61	LAM (24)	LAM (15 – 30)
PMOH19			LAM (24)	LAM (18 – 22)
PMA21	29000	39 / 61	LAM (25)	
PMOH21			LAM (26)	
PM46	30000	39 / 61	LAM (30)	LAM (20 – 40)
PMA10	18000	40 / 60	LAM (17)	
PMA11	19000	40 / 60	LAM (18)	
PMOH11			LAM (18)	
APM26	23000	43 / 57	LAM (22)	
HOPM26			LAM (20)	
PM20	25000	48 / 52	LAM (21)	

Proben mit höheren Molmassen zeigen in bezug auf bildgebende Verfahren ein besseres Phasenseparationsverhalten, was zum einen auf die erhöhte Tendenz zur Phasenseparation, zum anderen sicher auf die zwangsläufig resultierende Vergrößerung der Phasendimensionen und die damit verbundene Auflösbarkeit zurückzuführen ist. Abb. 84 zeigt den Bereich des Phasendiagrammes, auf den sich der folgende Abschnitt konzentriert.

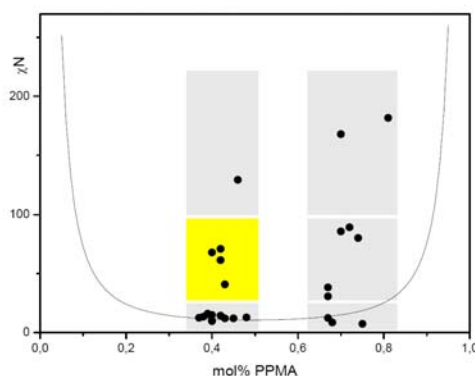


Abbildung 84: Erste Gruppe von Diblockcopolymeren, mittlerer Molmassenbereich. Die im folgenden Abschnitt diskutierten Proben sind gelb hinterlegt.

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der SAXS- und T-SAXS-Untersuchungen unterscheiden sich im wesentlichen nicht von denen der vorangegangenen Gruppe und sind zusammenfassend in Tab. 10 wiedergegeben.

Repräsentativ für die Proben sind in Abb. 85 TEM-Aufnahmen von Lösungsfilmen wiedergegeben, die wie niedermolekulare Proben der vorigen Gruppe durch helle und dunkle Linien mit mehr oder weniger regelmäßigen Abständen von 40 – 45 nm mit einer stark ausgeprägten Fernordnung für die allylterminierte Probe PMA16 bzw. 20 – 80 nm für die hydroxylterminierte Probe mit teilweise eher zylindrisch wirkenden Bereichen gekennzeichnet sind. Die lamellare Ordnung der Proben wird durch SAXS-Experimente bestätigt. In Abb. 86 ist ein Wasserfallplot der T-SAXS-Untersuchung der Probe PMA16 wiedergegeben, in welchem die besonders im Fall der Lösungsfilme stark ausgeprägte Fernordnung sehr deutlich wird. Es werden sieben Reflexe detektiert, von denen jeder zweite aus Symmetriegründen fast vollständig unterdrückt wird. Bei höheren Temperaturen verschieben sich aber die Lamellendicken leicht, so dass die Symmetrie verloren geht und der Ansatz der Reflexe sichtbar wird. Auch für diese Probe kann ein Temperaturverhalten beschrieben werden, das sich mit dem der schon beschriebenen Proben deckt. Die Lamellen des nicht getemperten Lösungsfilms nehmen beim Aufheizen zunächst von 60 auf 66 nm in der Dicke zu, vermutlich findet eine Umorientierung statt, die das System einem Gleichgewichtszustand näher bringt. Ab etwa 110 °C verhält sich die Probe wie getemperte Proben und zeigt das mehrfach beobachtete Ausdehnungsverhalten mit Zunahme der Lamellendicke beim Abkühlen von 200 auf 110 °C gefolgt von einer Abnahme der Dicke bei weiter sinkenden Temperaturen.

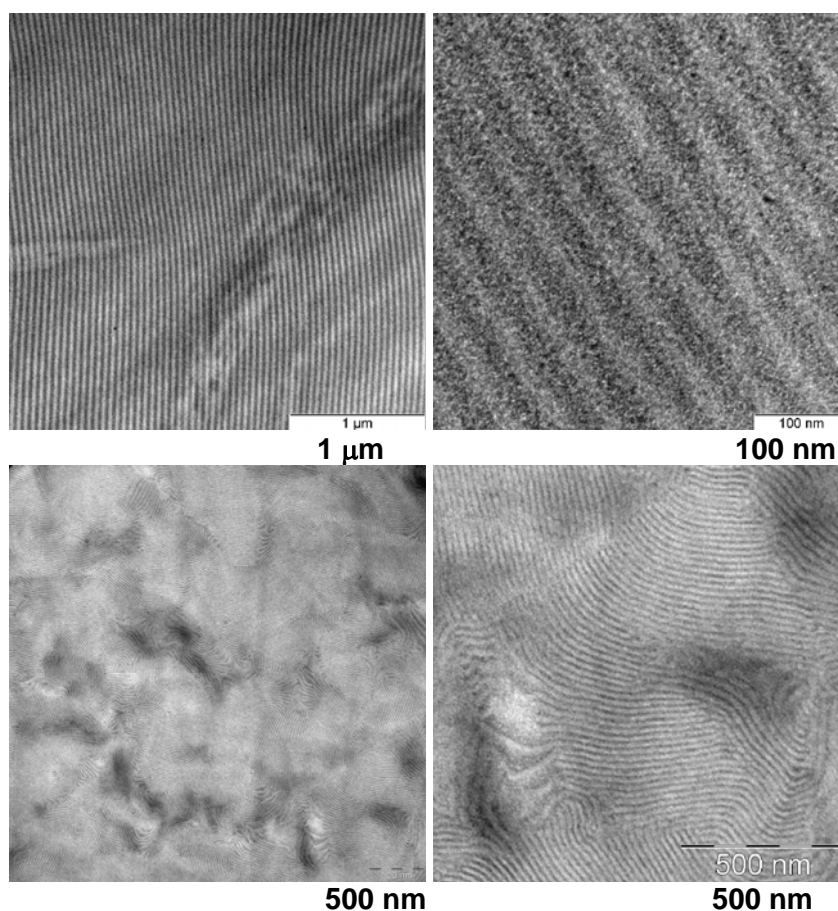


Abbildung 85: TEM-Aufnahmen von Lösungsfilmen der Proben PMA16 (oben) und PMOH16 (unten).

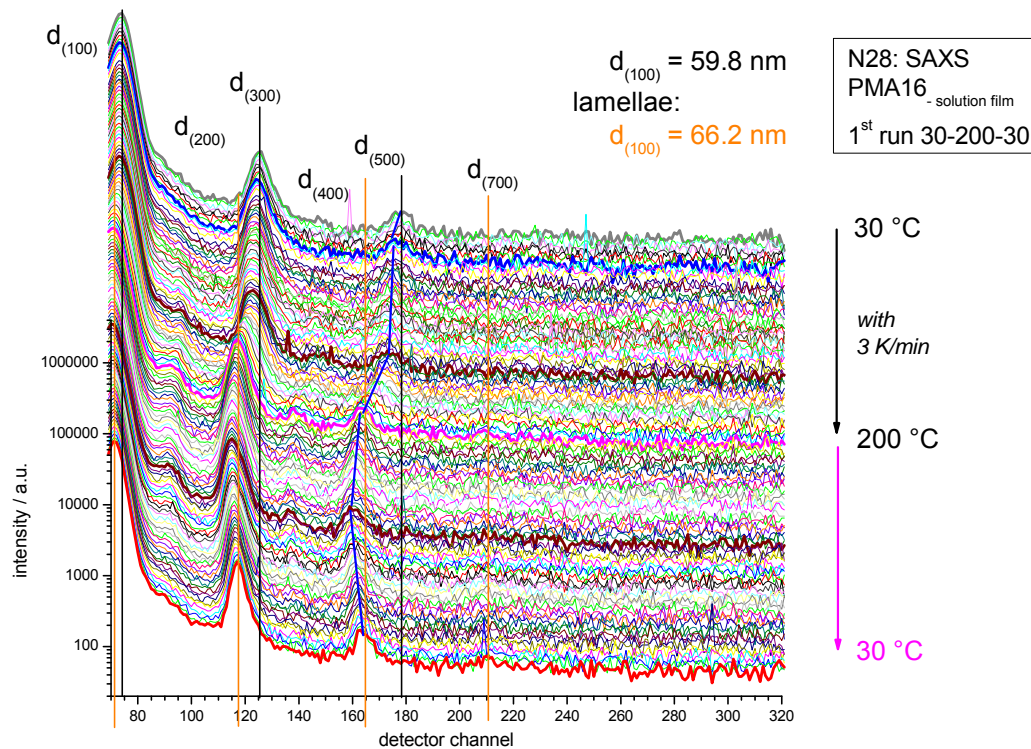


Abbildung 86: Wasserfallplot des T-SAXS-Experimentes an der Probe PMA16 (Lösungsfilm).

Tabelle 10: Proben der ersten Gruppe von Diblockcopolymeren, mittlerer Molmassenbereich.

Probe	M_n [g/mol]	Zusammensetzung [mol/mol]	SAXS Morphologie (d [nm])	TEM Morphologie (d [nm])
PMA16	128000	40 / 60	LAM (69)	LAM (40 – 55)
PMOH16			LAM (61)	LAM (20 – 80)
PM07	135000	42 / 58	LAM (58)	
PM08	117000	42 / 58	LAM (58)	
PM68	78000	43 / 57	LAM (37)	

Alle Proben zeigen Phasenseparation mit lamellarer Morphologie und Lamellenabständen zwischen 37 und 70 nm, die auf eine Molmassenabhängigkeit hindeuten. Die logarithmische Auftragung der ermittelten Lamellenabstände gegen die ermittelten Molmassen, wie in Abb. 87 wiedergegeben, bestätigt diese Vermutung und liefert einen weiteren Hinweis darauf, dass es sich beim untersuchten System um ein System zwischen WSL und SSL handelt. Laut Literatur [178] wäre bei expandierten Ketten im SSL ein Anstieg von 2/3 und bei ideal geknäuelten Ketten im WSL ein Anstieg von 1/2 zu erwarten. Die ermittelte Steigung liegt mit 0,57 dazwischen.

Die Theorie der Phasenseparation von Blockcopolymeren geht allerdings in der Regel von monodispersen Polymerketten ohne Verteilung aus, so dass Molmassen als Absolut- und nicht als Mittelwerte zu betrachten sind. In der Praxis werden Molmassen oftmals über Lichtstreuexperimente ermittelt, aus denen das reale Massenmittel der Molmasse direkt zugänglich ist, eine Verteilung dagegen nicht. So erklärt sich, dass bei der Betrachtung des Scaling-Verhaltens oftmals eine Auftragung der Domänengröße über das Massenmittel erfolgt. Aus GPC-Messungen können über die Verteilung Zahlen- und Massen-

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

mittel berechnet werden, diese entsprechen allerdings insbesondere für Blockcopolymere nicht den Realwerten. Im vorliegenden Fall sind reale Massenmittel nicht bestimmt worden. Über die GPC wurden Massen- und Zahlenmittel bestimmt, letztere konnten zumindest im unteren Molmassenbereich durch Endgruppenanalyse mittels $^1\text{H-NMR}$ bestätigt werden. Aus der Theorie kann nicht folgen, über welches Molmassenmittel das Scaling-Verhalten eingeschätzt werden kann, somit erfolgte in Abb. 87 eine Auftragung gegen beide Werte, offensichtlich ohne signifikanten Unterschied für die eng verteilten Proben.

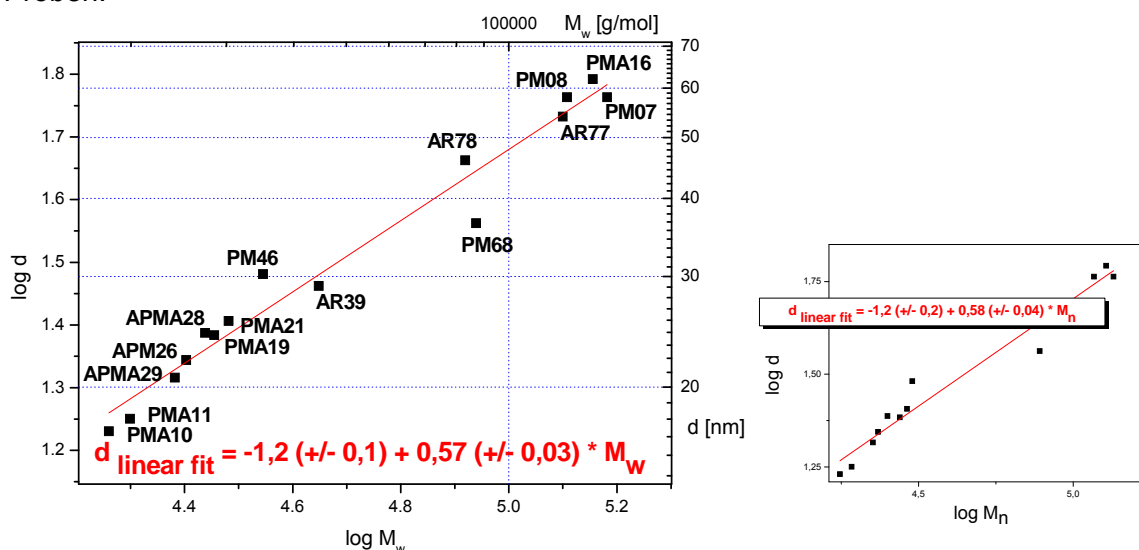


Abbildung 87: Zusammenhang zwischen Molmasse und ermittelten Lamellenabständen der Diblockcopolymere bei der Auftragung gegen Masse- bzw. Zahlenmittel der Molmasse.

Im schwierig zu synthetisierenden oberen Molmassenbereich der ersten Gruppe, siehe Abb. 88, wurde bislang nur eine einzige Probe untersucht, weshalb alle Ergebnisse zunächst als vorläufig zu betrachten und durch weitere Experimente zu verifizieren sind.

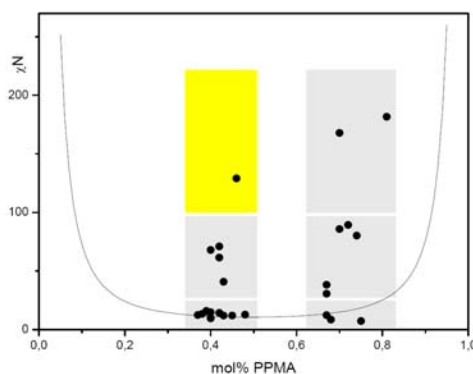


Abbildung 88: Erste Gruppe von Diblockcopolymeren, oberer Molmassenbereich. Die im folgenden Abschnitt diskutierte Probe ist gelb hinterlegt.

Die im Haus durchgeführten Röntgenkleinwinkelstreuemessungen an der „as-synthesized“ Probe PM64 und an der bei 140 °C getemperten Probe liefern einen Abstandswert von 67 nm, vgl. Tab. 11, können aber aufgrund der fehlenden höheren Beugungsordnungen keinen Beitrag zu einer Aussage über die Morphologie leisten. Die TEM-Aufnahmen des sehr langsam eingetrockneten Lösungsfilms der Probe sind in Abb. 89 wiedergegeben und lassen aufgrund der unterschiedlich gemusterten Bereiche verschiedene Vermutungen zu. Bei einer Zusammensetzung von 46 / 54 wird angenommen, dass es

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

sich bei den hellen Punkten nicht um Kugeln, sondern um Aufschnitte von PMMA-reichen Zylindern in einer PPMA-reichen Matrix handelt. Die Linien könnten demnach die gleichen Zylinder aus einer anderen Perspektive zeigen. In manchen Bereichen könnte man kokontinuierliche Strukturen vermuten, oder aber eine Art Umklappen der Phase, so dass PPMA-reiche Zylinder von einer PMMA-reichen Matrix umgeben vorliegen, prinzipiell vorstellbar bei annähernd symmetrischer Zusammensetzung. Eine rein lamellare Morphologie, wie bei dieser Zusammensetzung nach der Theorie zunächst zu erwarten wäre und für kurzkettigere Polymere derselben Zusammensetzungsgruppe auch tatsächlich nachgewiesen wurde, kann für den untersuchten Bereich des Lösungsfilms wohl ausgeschlossen werden.

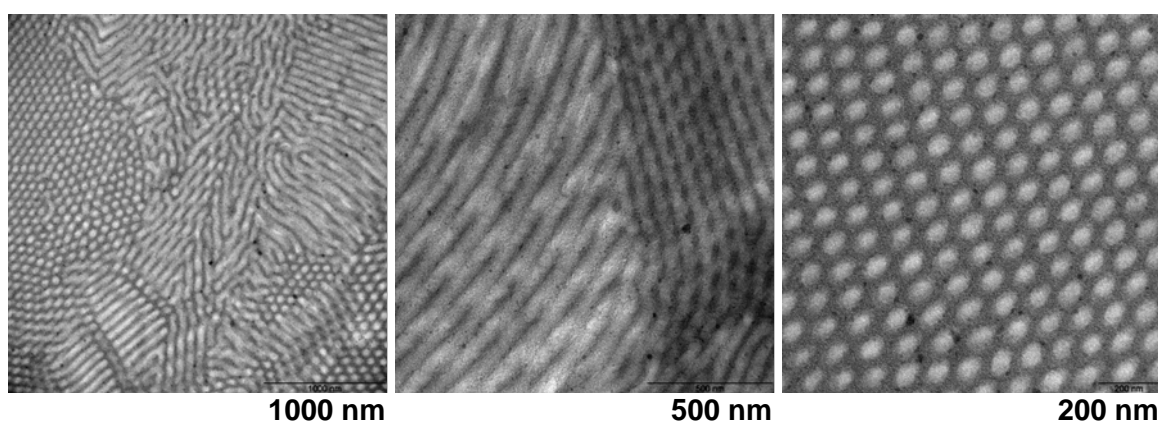


Abbildung 89: TEM-Aufnahmen eines Lösungsfilms der Probe PM64.

Tabelle 11: Proben der ersten Gruppe von Diblockcopolymeren, oberer Molmassenbereich.

Probe	M_n [g/mol]	Zusammen- setzung [mol/mol]	SAXS Morphologie (d [nm])	TEM Morphologie (d [nm])
PM64	250000	46 / 54	LAM ? (nur 1 Refl.) (67)	ZYL oder LAM (80 – 110)

Die zweite Gruppe von untersuchten Diblockcopolymeren umfasst die weniger symmetrischen Zusammensetzungen von 66 – 81 mol% PMA und wurde ebenfalls aus Überichtsgründen in drei Molmassenbereiche eingeteilt, vgl. Abb. 90.

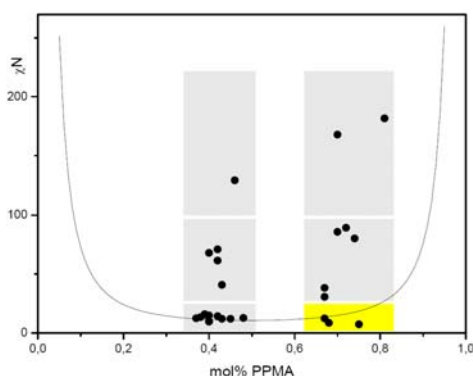


Abbildung 90: Zweite Gruppe von Diblockcopolymeren, unterer Molmassenbereich. Die im folgenden Abschnitt diskutierten Proben sind gelb hinterlegt.

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

Im unteren Bereich des Phasendiagrammes unterhalb der Spinodalen taucht an dieser Stelle erstmalig ein Diblockcopolymer auf, das bei Raumtemperatur Mikrophasen-separation zeigt, bei steigenden Temperaturen der T-SAXS-Verfolgung jedoch seine Ordnung verliert und in ein nicht mikrophasensepariertes System übergeht. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Spinodallinie im Phasendiagramm etwas höher bestimmt wurde, als das reale Experiment wiedergibt. In Abb. 91 ist der Konturplot der Streukurven wiedergegeben. Man sieht deutlich das Verschwinden des ersten (und einzigen) Reflexes bei 15 nm ab etwa 135 °C beim Aufheizen und das Wiedererscheinen im Abkühlprozess ebenfalls bei etwa 135 °C ohne Unterkühlung.

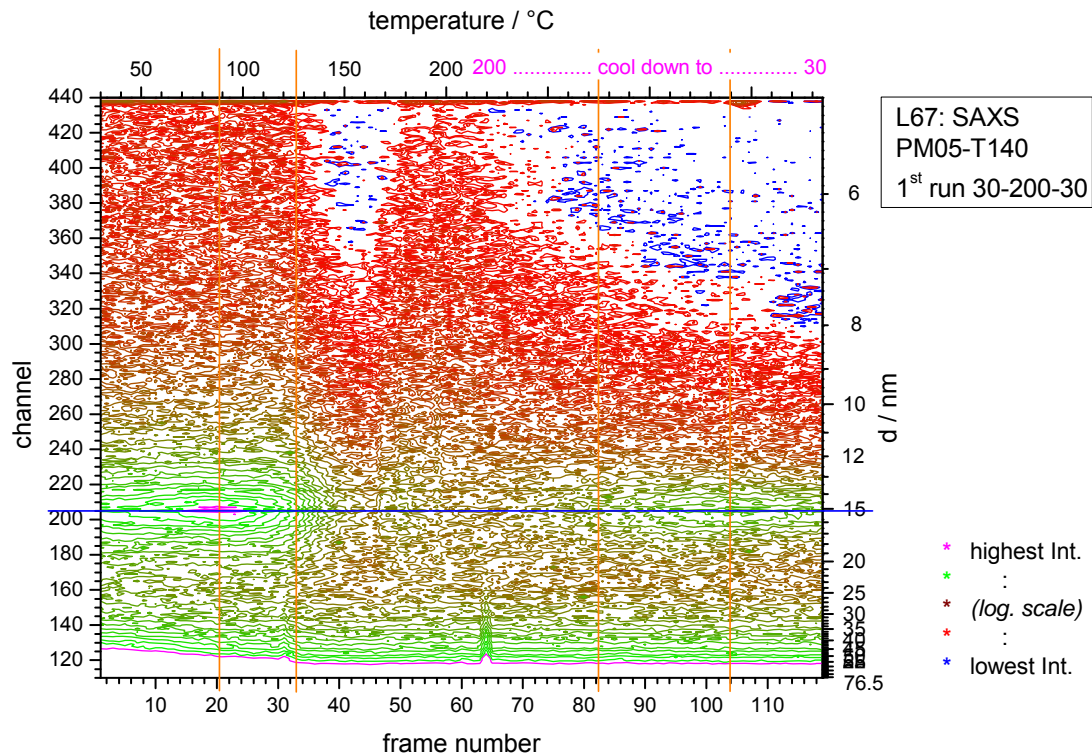


Abbildung 91: Konturplot des T-SAXS-Experimentes an der Probe PM05-T140.

Eine weitere Probe mit ebenfalls niedriger Molmasse, die noch weiter außerhalb des als mikrophasensepariert simulierten Bereiches im Phasendiagramm liegt als die zuvor besprochene Probe PM05, ist die Probe PM60. Diese zeigt bei Raumtemperatur im SAXS-Experiment einen einzigen Reflex mit $d = 12$ nm. Bei temperaturabhängigen SAXS-Experimenten zeigt die Probe bereits bei 110 °C einen Übergang von geordneter zu ungeordneter Phase.

Diese Ergebnisse stehen ebenfalls im Einklang mit den Ergebnissen der kalorimetrischen Untersuchungen, die für die beiden genannten Proben PM05 und PM60 die Ermittlung von nur einer einzigen Glasübergangstemperatur erlaubten.

Bei unveränderter Zusammensetzung und geringer Erhöhung der Molmasse kann unterhalb von 200 °C keine ODT mehr beobachtet werden. Für die Probe PM59 liegen gute Raumtemperatur-SAXS-Ergebnisse vor, die in Abb. 92 dargestellt sind und deutlich die hexagonale Struktur der Probe wiedergeben.

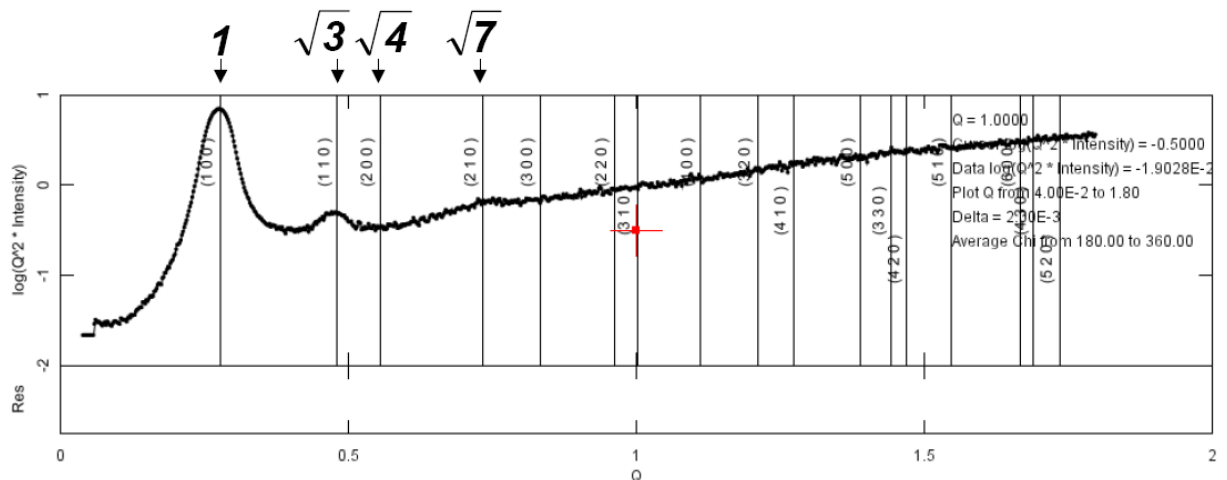


Abbildung 92: Streuprofil der zylindrisch mikrophasenseparierten Probe PM59.

Ähnlich den Proben geringer Molmasse im symmetrischen Zusammensetzungsbereich zeigen auch die Proben mit geringer Molmasse und hohem PPMA-Anteil kein sehr ausgeprägtes Phasenverhalten. Mikroskopische Aufnahmen wurden deshalb nicht erhalten. Die Ergebnisse der Streuuntersuchungen der Proben sind in Tab. 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Proben der zweiten Gruppe von Diblockcopolymeren, unterer Molmassenbereich.

Probe	M_n [g/mol]	Zusammensetzung [mol/mol]	SAXS Morphologie (d [nm])	TEM Morphologie (d [nm])
PM05	18000	68 / 32	1 Refl. (15) ODT = 135 °C	-
PM59	26000	67 / 37	ZYL (26)	-
PM60	16000	75 / 25	1 Refl. (12) ODT = 110 °C	-

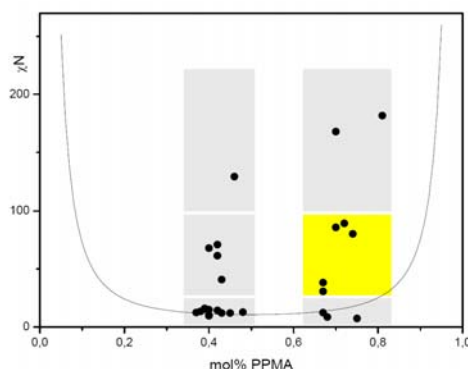


Abbildung 93: Zweite Gruppe von Diblockcopolymeren, mittlerer Molmassenbereich. Die im folgenden Abschnitt diskutierten Proben sind gelb hinterlegt.

Im mittleren Molmassenbereich der zweiten Zusammensetzungsguppe werden alle Proben mit Ausnahme der Probe PM01 durch Raumtemperatur- und T-SAXS-Experimente als hexagonal zylindrisch identifiziert. Stellvertretend für alle Proben ist nur der Konturplot der T-SAXS-Untersuchung der Probe PM03-T140 mit besonders ausgeprägten

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

Reflexen ((100) bis (300)) in Abb. 94 wiedergegeben. Für die Probe PM01, die in dieser Untergruppe die Probe mit dem geringsten PMMA-Anteil darstellt, wurde mittels T-SAXS eine lamellare Morphologie mit Lamellenabständen von 55 nm festgestellt, der Konturplot ist ebenfalls in Abb. 94 dargestellt.

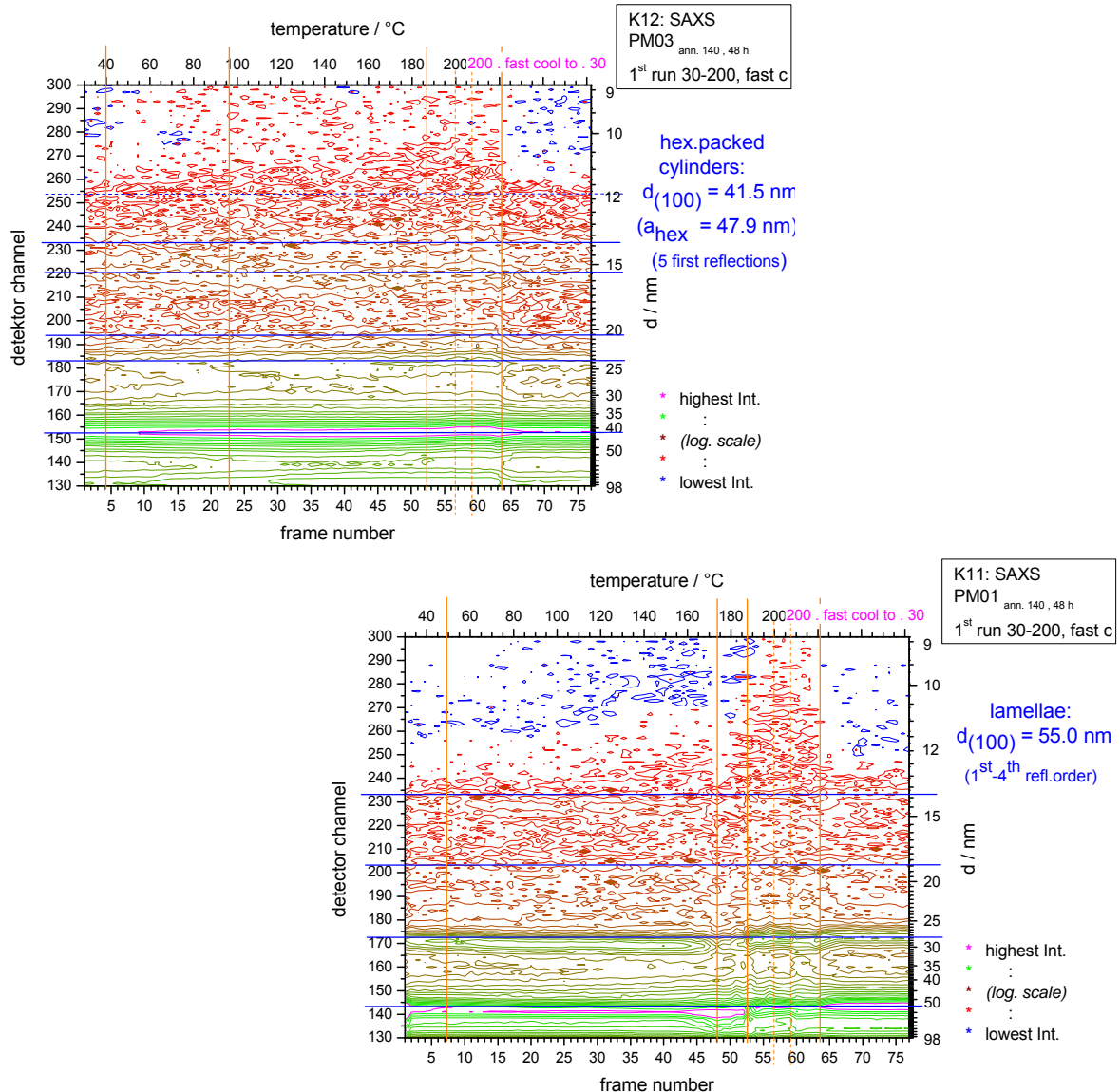


Abbildung 94: Konturplots der T-SAXS-Untersuchungen der hexagonalen Probe PM03-T140 (oben) und der lamellaren Probe PM01 (unten).

Zu Beginn der Arbeit wurden Bulkmorphologien durch AFM-Aufnahmen an Dünnschnitten der getemperten Proben untersucht, da zunächst davon ausgegangen wurde, dass die relative Ähnlichkeit der mikrophasenseparierenden Blöcke die selektive Anfärbbarkeit der Phasen und somit die Untersuchung mittels TEM behindert. Es wurde bereits gezeigt, dass das Ätzen mit Rutheniumchlorid zu guten Ergebnissen führt. An dieser Stelle sind die AFM-Aufnahmen von Bulkstrukturen der Proben PM01 und PM03 wiedergegeben, in denen helle Bereiche mit harten Bereichen korrelieren und demzufolge der PMMA-reichen, bei Raumtemperatur glasartigen Phase entsprechen. In Abb. 95 ist die mittels SAXS als lamellar identifizierte Probe abgebildet und lässt die Vermutung, es könne sich um eine Mischung aus Zylindern und Lamellen handeln, zu. Prinzipiell sind mittels SAXS natürlich auch Mischmorphologien detektierbar, allerdings können Reflexe geringer Intensität von breiten Reflexen der hauptsächlich vorliegenden Morphologie überdeckt

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

sein, so dass ein geringer Anteil von Zylindern in einer im wesentlichen lamellaren Probe nicht nachweisbar ist. Zum besseren Verständnis ist in Abb. 96 das Streuprofil der Probe für nur eine Temperatur (30 °C) wiedergegeben. Die in bezug auf den Streuvektor q äquidistanten Reflexe der lamellaren Morphologie sind durch Balken markiert. Die Positionen von bei hexagonaler Struktur zusätzlich zu erwartenden Reflexen sind ebenfalls gekennzeichnet und verdeutlichen, dass an dieser Stelle kein Hinweis auf eine Mischmorphologie vorliegt.

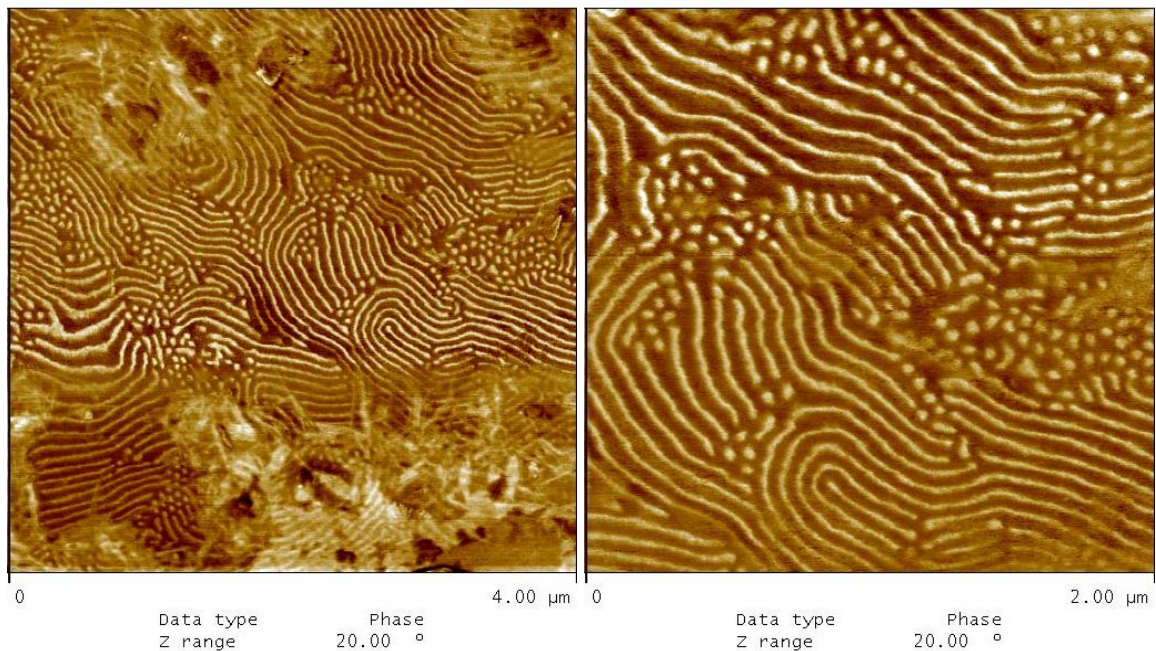


Abbildung 95: AFM-Aufnahme eines Dünnschnittes der Probe PM01-T140.

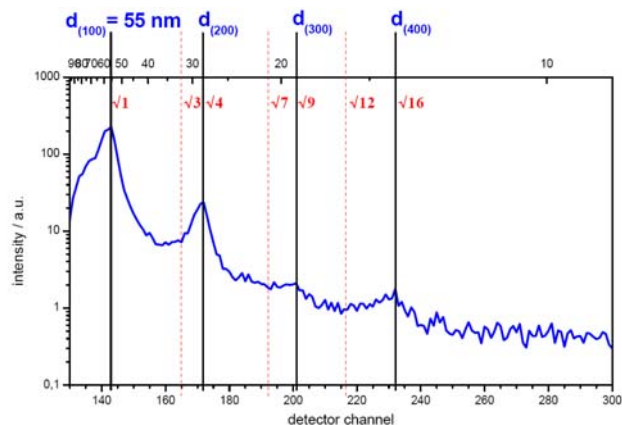


Abbildung 96: Streuprofil (30 °C) für die Probe PM01-T140 mit zusätzlichen Markern für eine nicht zu verifizierende hexagonale Struktur.

In Abb. 97 sind AFM-Aufnahmen der getemperten Bulkprobe PM03 reproduziert. Helle Punkte und kurze helle Linien bestätigen die nach SAXS-Ergebnissen erwartete Zylindermorphologie. In Abb. 98 ist zusätzlich eine TEM-Aufnahme desselben Produktes abgebildet, die sich durch lange, scharf abgegrenzte und sehr regelmäßige helle Streifen auszeichnet, die prinzipiell sowohl als Zylinder als auch als Lamellenaufschnitte interpretiert werden könnten. Die Probe wurde durch sehr langsames Eindampfen einer Lösung des Polymers in THF gewonnen, so dass die Polymerketten zum einen wesentlich mehr Zeit, zum anderen insbesondere zu Beginn des Eindampfprozesses deutlich mehr Bewegungs-

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

freiheit hatten und somit der Gleichgewichtsmorphologie vermutlich näher kommen als die getemperten Proben, in denen bei Temperaturen von 140 °C auch die PMMA-Ketten beweglich, aber wesentlich schlechter beweglich als die PPMA-Ketten, vorliegen sollten.

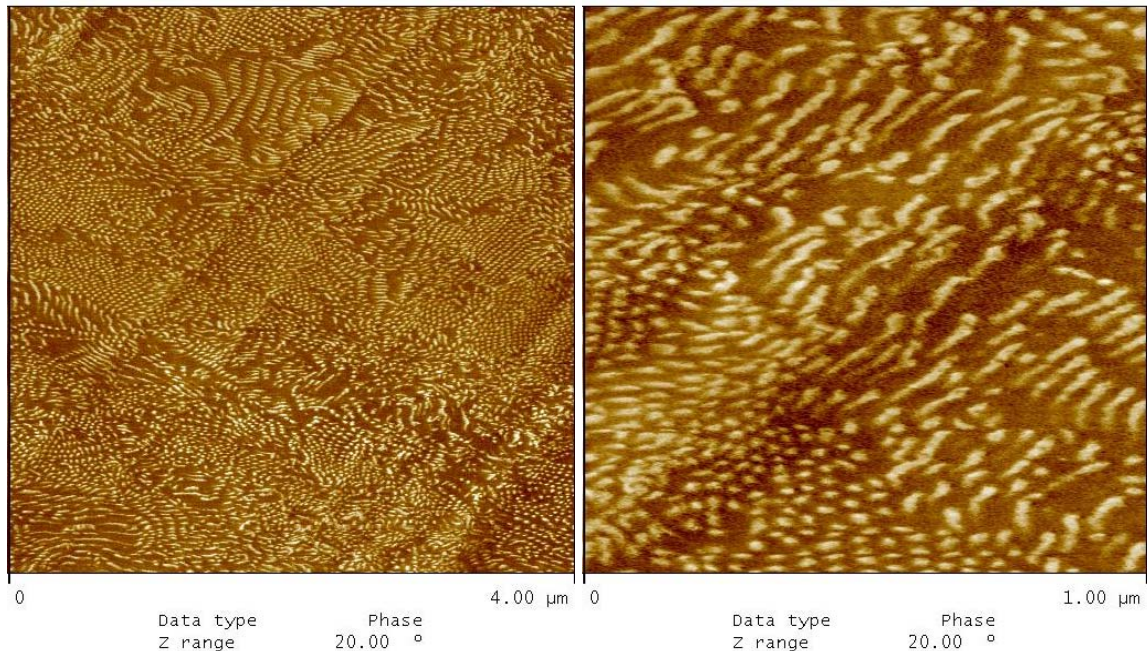


Abbildung 97: AFM-Aufnahme eines Dünnschnittes der Probe PM03-T140.

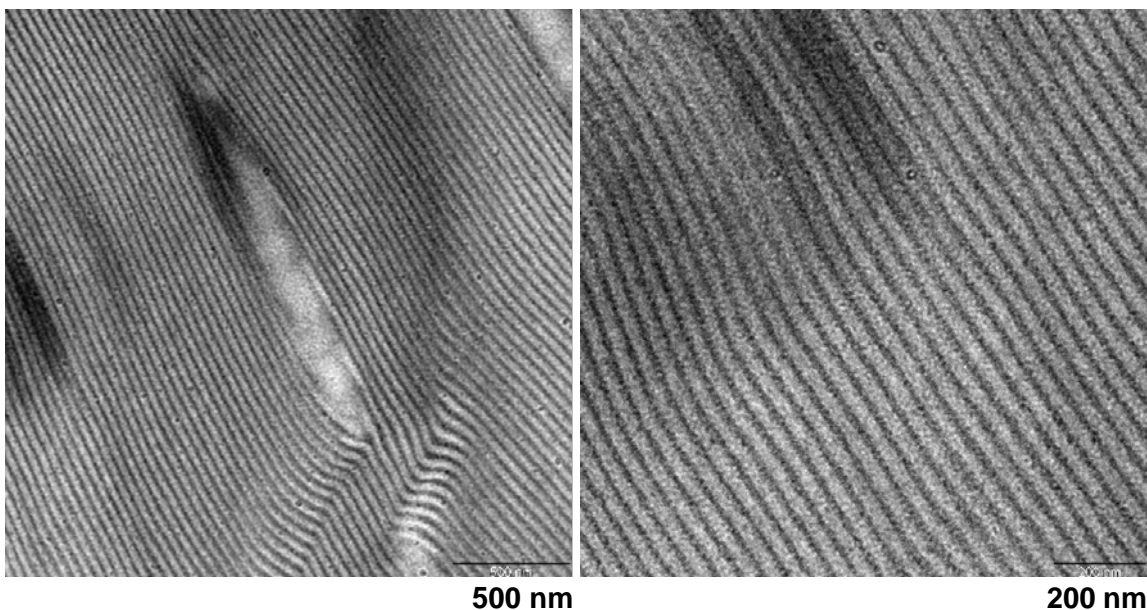


Abbildung 98: TEM-Aufnahme eines Lösungsfilms der Probe PM03.

In Abb. 99 ist die TEM-Aufnahme eines Lösungsfilms der Probe PM04 mit identischer Zusammensetzung und etwas geringerer Molmasse dargestellt. Das ausschließliche Auftreten von Punkten in allen erhaltenen Aufnahmen lässt zunächst einmal eine Kugelmorphologie vermuten. Aus den Ergebnissen der SAXS-Untersuchung (Abb. 100) kann aber gefolgert werden, dass es sich um Zylinder mit $a = 43 \text{ nm}$ handelt. Für diese hexagonale Probe wird ein thermisches Ausdehnungsverhalten beobachtet, das mit den bisher beschriebenen lamellaren Systemen korreliert. Das Verhalten ist für die vorliegende

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

Probe nicht sehr stark ausgeprägt, immerhin wird aber beim Erwärmen das Zusammenziehen bzw. beim Abkühlen das Ausdehnen der Zylinderabstände von 39 auf 43 nm für Temperaturen von 160 bis 200 nm beobachtet.

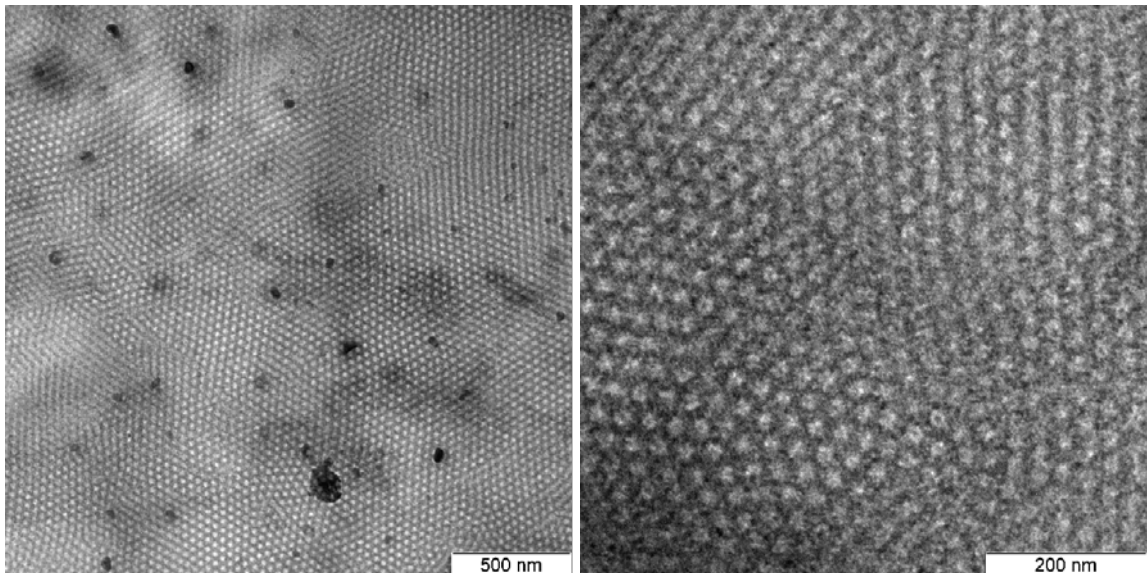


Abbildung 99: TEM-Aufnahme eines Lösungsfilms der Probe PM04.

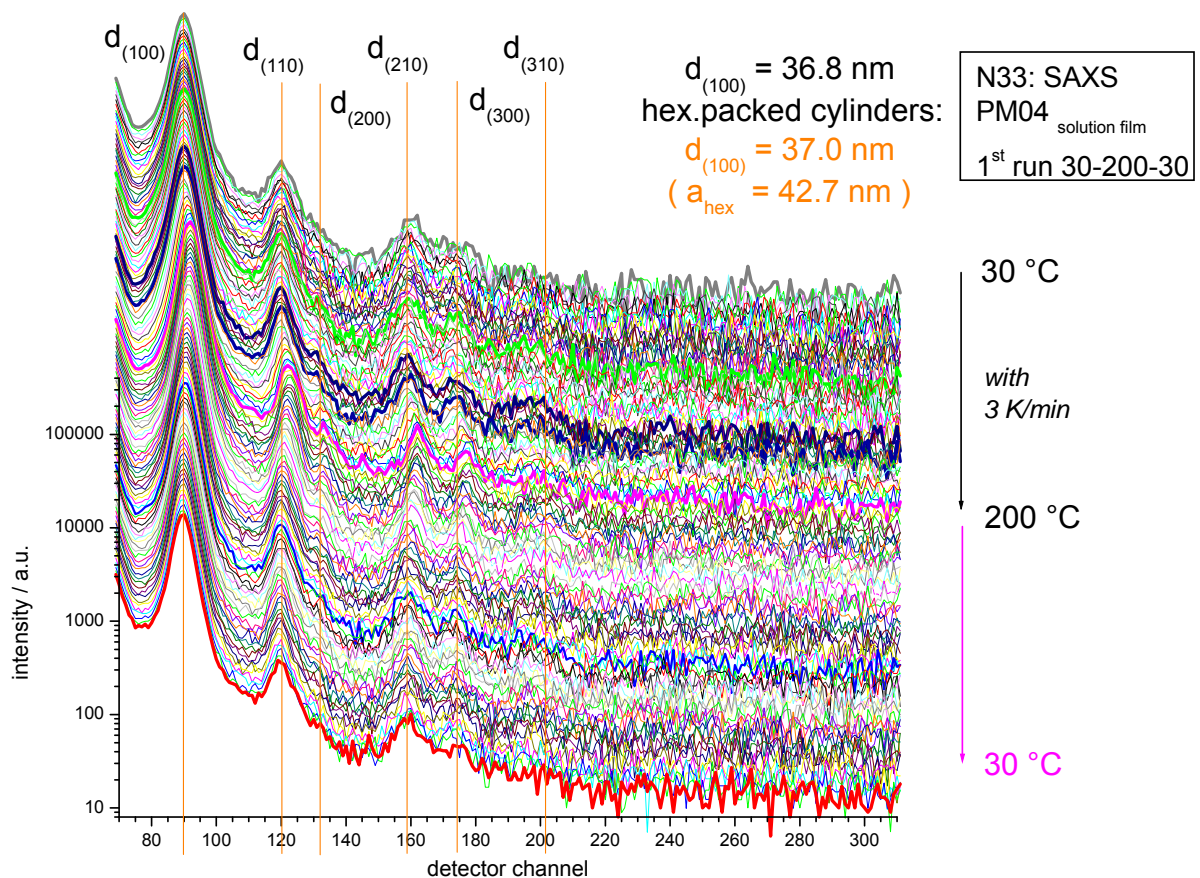


Abbildung 100: Wasserfallplot des T-SAXS-Experimentes an der Probe PM04 (Lösungsfilm).

Die Ergebnisse der Morphologieuntersuchung an den Proben des mittleren Molmassenbereiches der zweiten Zusammensetzungsgruppe sind in Tab. 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Proben der zweiten Gruppe von Diblockcopolymeren, mittlerer Molmassenbereich.

Probe	M_n [g/mol]	Zusammensetzung [mol/mol]	SAXS Morphologie (d (a) [nm])	TEM/AFM Morphologie (d [nm])
PM04	65000	67 / 33	ZYL (37(43))	ZYL
PM03	81000	67 / 33	ZYL (42(48))	ZYL
PM01	175000	74 / 26	LAM (55)	LAM/ZYL
PM70	184000	70 / 30	ZYL (51(59))	n. b.
PM67	193000	72 / 28	ZYL (53(61))	n. b.

Im oberen Molmassenbereich der zweiten Zusammensetzungsgruppe entsprechend Abb. 101 wird die Probe mit der höchsten Molmasse und dem geringsten PMMA-Anteil, PM69, nach Ergebnissen der SAXS-Untersuchung bei Raumtemperatur eindeutig als zylindrisch eingestuft. Eine mikroskopische Untersuchung der Probe liegt derzeit noch nicht vor. Für die Probe PM63 mit leicht erhöhtem PMMA-Anteil wird mittels SAXS nur ein Reflex für einen Abstand von 95 nm detektiert. Zusammen mit den TEM-Aufnahmen des Lösungsfilms der Probe, die in Abb. 102 dargestellt sind, erfolgt der Schluss auf eine Morphologie von PMMA-reichen Zylindern in einer PPMA-reichen Matrix, die innerhalb der untersuchten Bereiche der Probe mehrfach die Orientierung ändern.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Untergruppe erfolgt in Tab. 14.

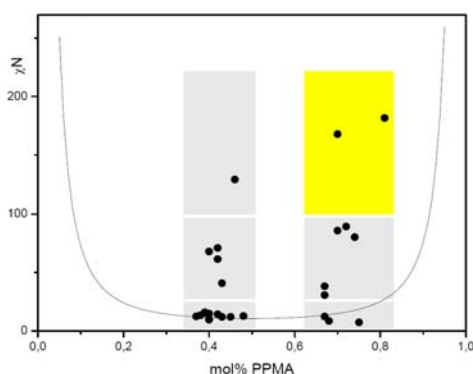


Abbildung 101: Zweite Gruppe von Diblockcopolymeren, oberer Molmassenbereich. Die im folgenden Abschnitt diskutierten Proben sind gelb hinterlegt.

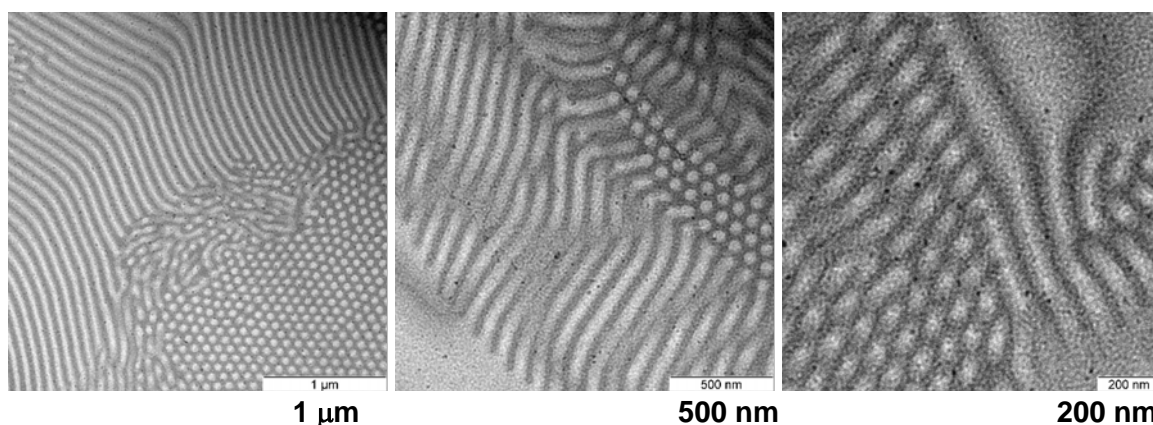


Abbildung 102: TEM-Aufnahme eines Lösungsfilms der Probe PM63.

Tabelle 14: Proben der zweiten Gruppe von Diblockcopolymeren, oberer Molmassenbereich.

Probe	M_n [g/mol]	Zusammensetzung [mol/mol]	SAXS Morphologie (d (a) [nm])	TEM Morphologie (d [nm])
PM63	360000	70 / 30	1 Reflex (95)	ZYL
PM69	407000	81 / 19	ZYL (68(78))	n. b.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Bulkstruktur aller Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung und Molmasse erfolgte durch die Auftragung im Phasendiagramm unter Berücksichtigung der ermittelten Morphologie in Abb. 103. Zur Vervollständigung des Bildes wurden auch die Ergebnisse der vorangegangenen Arbeit [10] in das Phasendiagramm übernommen. Deutlich wird, dass sich bei einer molaren Zusammensetzung von etwa 2/3 über den gesamten Molmassenbereich ein Streifen mit hexagonal zylindrischer Struktur zieht, der links in einen durchgängig durch lamellare Morphologie gekennzeichneten Bereich übergeht. Rechts von dem Bereich, in dem sich sehr viele Zylinderproben finden, wurde nur eine einzige Probe untersucht, die allerdings entgegen den nach theoretischen Betrachtungen erwarteten Kugelmorphologien ebenfalls eine im wesentlichen lamellare Struktur hervorbringt.

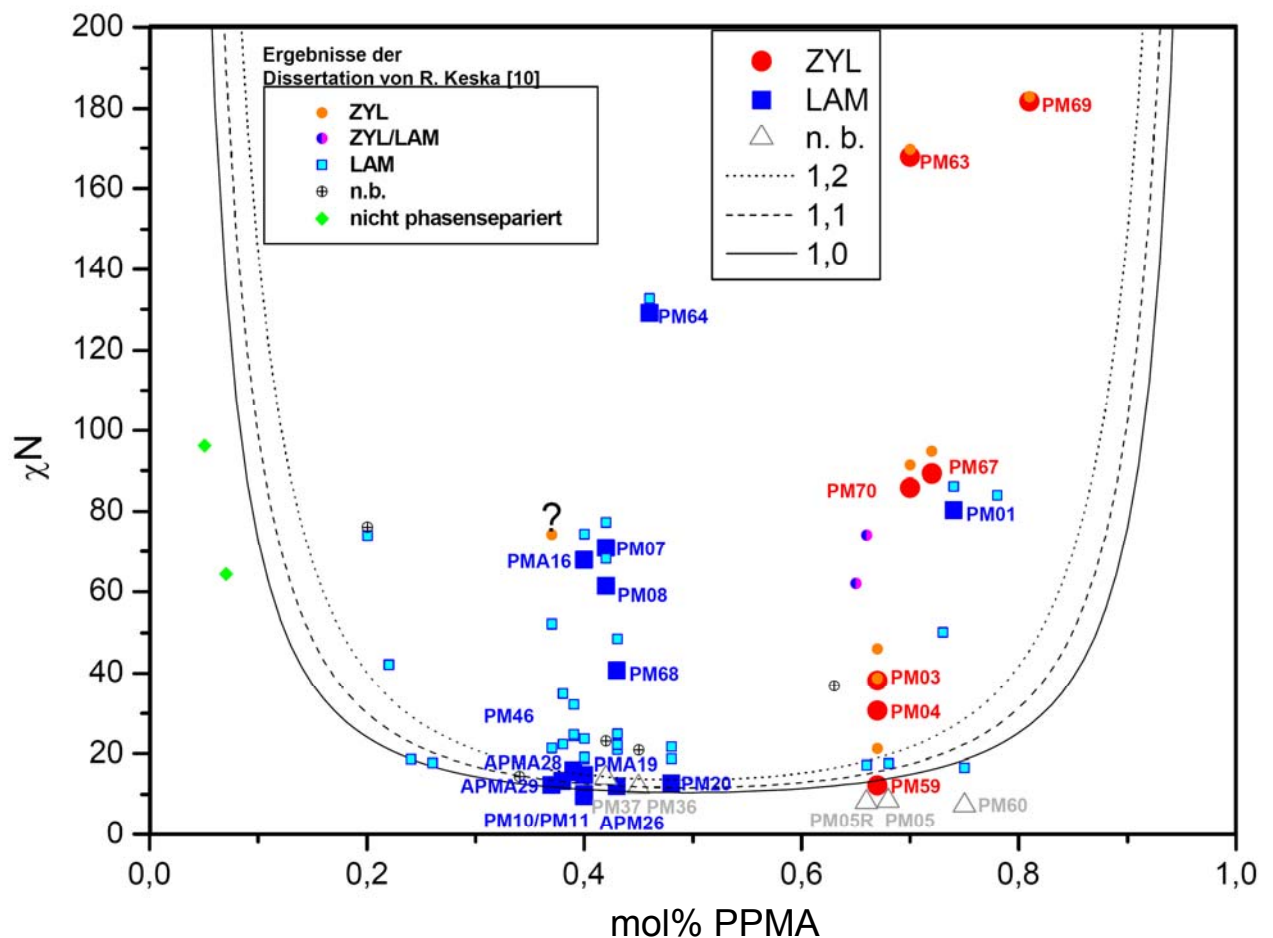


Abbildung 103: Berechnetes Phasendiagramm mit den Spinodalen für unimodale Verteilung und mit abnehmender Strichdicke für Polydispersitäten von 1,1 bzw. 1,2 für Diblockcopolymere mit experimentellen Daten der eigenen (mit Probenbezeichnung versehenen) und der vorangegangenen Arbeit mit Morphologiezuordnung der Proben.

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

An dieser Stelle muss zunächst festgehalten werden, dass mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht immer mit Sicherheit bestimmt werden kann, welche Morphologie sich in einer Probe ausbildet. Über die Zusammensetzung kann ein Bereich, in dem ausschließlich hexagonale Strukturen auftreten, von den Bereichen lamellarer Morphologie abgegrenzt werden. Die Bestimmung einer Morphologie im Einzelfall kann, insbesondere bei schlecht ausgeprägter Fernordnung, Schwierigkeiten bereiten.

Für bildgebende Verfahren ist zu beachten, dass dreidimensionale Strukturen je nach Blick- bzw. Schnittrichtung völlig unterschiedlich abgebildet werden und z. B. Punkte prinzipiell Kugeln, Zylinder oder perforierte Lamellen repräsentieren können.

Für die Röntgenstreuexperimente an mikrophasenseparierten Proben gilt, dass ein (erster) Reflex in der Regel deutlich auftritt und somit der Abstand der Wiederholungseinheit einer Morphologie definiert ist, nicht aber die Morphologie selbst. Wenn weitere Reflexe auftreten, kann damit oft eine Zuordnung getroffen werden, man kann aber nie ausschließen, dass Reflexe geringer Intensität, sei es durch das Auftreten von Mischmorphologien oder durch Fehlinterpretation der erfassten Reflexe, untergehen.

Außerdem ist im Regelfall nicht bekannt, wie nah oder weit die Probe vom Gleichgewichtszustand entfernt ist. Die sehr, sehr langsam eingetrockneten Lösungsfilme der dargestellten TEM-Aufnahmen sind dem Gleichgewichtszustand sicherlich am nächsten, weil das Lösungsmittel den Blöcken auch bei geringen Temperaturen gute Beweglichkeit sichert, aber das Problem ist folgendes: sobald die PMMA-reiche Phase glasartig wird (wenn das Lösungsmittel nach und nach verdampft), kann sich die PPMA-reiche Phase nicht mehr frei bewegen. Beim Tempern wird mit bis zu 140 °C zwar ein Zustand oberhalb der Temperatur erreicht, bei der PMMA verflüssigt, aber gute Beweglichkeit hat die Phase bei dieser Temperatur sicherlich nicht, mindestens können sich die PMMA-Ketten wesentlich schlechter bewegen als die PPMA-Ketten. Dazu kommt, dass die Löslichkeitsverhältnisse der Blöcke in den jeweils benachbarten Phasen bei hohen Temperaturen ganz andere sind als bei niedrigen Temperaturen, inwieweit die Anwesenheit eines Lösungsmittels die Löslichkeit der Blöcke untereinander beeinflusst, kann nicht abgeschätzt werden.

Multifunktionalisierte Di- und Triblockcopolymere

Es wurden nur wenige Proben synthetisiert, die zum Zeitpunkt der Anfertigung der vorliegenden Arbeit noch nicht vollständig analysiert werden konnten. Vorläufige Ergebnisse von SAXS-Experimenten sowie von temperaturabhängigen T-SAXS-Experimenten mit Synchrotronstrahlung sind in Tab. 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Multifunktionalisierte Blockcopolymere mit Ergebnissen der SAXS-Messungen.

PROBE PMA-AlmMA-MMA in mol% M _n (PDI) in g/mol	SAXS	PROBE nach Hydroborierung	SAXS
AlmM66 0-65-35 101000 (1,14)	keine	HpmM66	wahrscheinlich d >75 nm (außerhalb des Messbereiches)
AlmP89 8-92-0 101000 (1,15)	keine	HpmP89-2	n. b.

Tabelle 15, Fortsetzung: Multifunktionalisierte Blockcopolymere mit Ergebnissen der SAXS-Messungen.

PROBE PMA-AlmMA-MMA in mol% M _n (PDI) in g/mol	SAXS	PROBE nach Hydroborierung	SAXS
PAImM80 76-6-18 113000 (1,66)	1 Refl. 40 nm	PHpmM80-2	n. b.
PAImM82 63-8-29 92000 (1,27)	ZYL a = 62 nm	PHpmM82-2	LAM d = 72
PAImM88 86-8-6 96000 (1,73)	1 Refl. 53 nm	PHpmM88-2	n. b.
PcoAlmM81 60/16-24 170000 (1,43)	1 Refl. 49 nm	PcoHpmM81-2	wahrscheinlich d >75 nm (außerhalb des Messbereiches)
PcoAlmM83 60/11-29 130000 (1,53)	ZYL a = 66 nm	PcoHpmM83-2	n. b.
PcoAlmM85 78/18-4 49000 (1,50)	keine	PcoHpmM85-2	n. b.
PcoAlmM87 83/16-1 120000 (1,43)	keine	PcoHpmM87-2	n. b.
PMcoAlm98 67-15/18 102000 (1,08)	ZYL a = 39 nm	PMcoHpm98	wahrscheinlich d >75 nm (außerhalb des Messbereiches)

Generelle Aussagen zum Phasenverhalten sind anhand dieser wenigen Proben nicht abzuleiten. Es liegt z. B. ein Diblockcopolymer vor, PcoAlmM83, welches aus einem langen Block PPMA mit einigen wenigen statistisch verteilten Allylgruppen und einem reinen PMMA-Block zusammengesetzt ist, das nach dem Tempern eine hexagonale Zylinderstruktur hervorbringt. Diese Tatsache passt insofern in das bisherige Bild, als dass das entsprechende unfunktionalisierte Diblockcopolymer, in dem alle Allylmethacrylat-Einheiten durch Pentylmethacrylat-Einheiten ausgetauscht würden, also eine molare Zusammensetzung von 71/29 aufweist, nach allen bisherigen Erkenntnissen vermutlich ebenfalls eine hexagonale Zylinderstruktur hervorbringen würde. Ähnliches ergibt sich auch für die Probe PcoAlmM81 mit leicht erhöhtem Allylanteil bei gleichbleibendem PPMA-Anteil. Für die zu Hydroxypropylmethacrylat-Einheiten umgesetzten Proben liegen derzeit noch keine Ergebnisse vor.

Der zweite Fall multifunktionalisierter Blockcopolymere der vorliegenden Arbeit umfasst solche Blockcopolymere, die einen reinen Block PPMA und einen Block PMMA mit statistisch über den Block verteilten AlmMA-Einheiten aufweisen. Für die Probe PMcoAlm98

mit einer dem vorangegangenen Fall vergleichbaren Zusammensetzung wird ebenfalls eine hexagonale Morphologie ermittelt. Für die zu Hydroxypropylmethacrylat-Einheiten umgesetzte Probe konnte der Ansatz eines Reflexes und demnach Phasenseparation ermittelt werden. Aus den zurzeit nur vorliegenden ersten T-SAXS-Ergebnissen können allerdings weder über Symmetrie noch über Abstände Aussagen getroffen werden.

Für den dritten Fall multifunktionalisierter Blockcopolymere liegt schließlich u. a. die sehr interessante Probe PAImM82 mit Triblockstruktur PPMA-PAImMA-PMMA vor. Diese zeigt bereits ungetempert eine hexagonale Zylinderstruktur, die nach dem Tempern durch größere Zylinderabstände von $a = 62 \text{ nm}$ auffällt. Nach Umsatz der Allylgruppen zu Hydroxylgruppen tritt eine Änderung der Morphologie von zylindrisch nach lamellar mit Lamellenabständen von 72 nm auf. Ob der Raumbedarf von Hydroxypropylmethacrylat-Segmenten tatsächlich größer als der von Allylmethacrylat-Segmenten ist, bleibt an dieser Stelle vorerst offen. Die berechneten molaren Volumina von 107 bzw. $116 \text{ cm}^3/\text{mol}$, die in Tab. 16 zusammengestellt sind, lassen zunächst das Gegenteil annehmen. Aus den SAXS-Experimenten geht jedoch nicht hervor, wie die Morphologie der Probe im Detail aussieht und ob tatsächlich ein dreiphasiges oder zunächst nur ein zweiphasiges System untersucht wird. Die Untersuchungen mittels DSC konnten hierzu noch keine Ergebnisse liefern.

Nach Betrachtung der berechneten Wechselwirkungsparameter, zusammengestellt in Tab. 16, ist anzunehmen, dass die Phasenseparation nach den folgenden Schritten erfolgt: Zunächst trennen sich PAImMA- und PMMA-Phase, da diese den höchsten Wechselwirkungsparameter aufweisen, gefolgt von der Trennung von PPMA und PMMA. Am besten verträglich miteinander sind PPMA- und PAImMA-Blöcke, so dass diese nach der Theorie am längsten gemischt vorliegen können. Durch die strukturelle Anbindung der Allyl- und Hydroxypropylmethacrylat-Einheiten zwischen PPMA- und PMMA-Block kommen nur solche Morphologien in Frage, in denen die funktionellen Wiederholungseinheiten zwischen PPMA- und PMMA-Phase lokalisiert sind.

Es kann demnach angenommen werden, dass die ermittelte hexagonale Struktur durch PMMA-Zylinder entweder in einer Mischphase PPMA/PAImMA oder in einer reinen PPMA-Phase umgeben von einer Schicht oder kleineren Bereichen reiner PAImMA-Phase vorliegen.

Im Fall der zu Hydroxypropylmethacrylat-Einheiten umgesetzten Probe ändern sich die Wechselwirkungsparameter signifikant, so dass die Separation wahrscheinlich über die Teilschritte der Trennung von PPMA von PHpmMA, PHpmMA von PMMA und zuletzt PMMA von PPMA erfolgt. Die Phase, die zuerst rein vorliegen kann, ist die PHpmMA-Phase. Ob die ermittelte Lamellendicke durch Lamellen reinen PHpmMAs und einer Mischphase PPMA/PMMA oder durch Lamellen der Abfolge PPMA-PHpmMA-PMMA-PHpmMA-PPMA hervorgerufen wird, kann mit den vorliegenden Ergebnissen nicht ermittelt werden.

Ein Phasendiagramm für Triblockcopolymere PPMA-PAImMA-PMMA sowie PPMA-PHpmMA-PMMA konnte nach der Mean-Field-Methode berechnet werden. Die χ -Parameter wurden nach dem Löslichkeitskonzept nach van Krevelen [114] berechnet und sind für alle auftretenden Kombinationen in Tab. 16 zusammengefasst.

Die Spinodalkurve zeigt den Gesamtpolymerisationsgrad N , bei dem das (monodisperse) Polymer der aus den Dreieckskoordinaten ablesbaren molaren Zusammensetzung Mikrophasenseparation eingeht. Für den Fall der Triblockcopolymere bedeutet dies zunächst den Zerfall in zwei Phasen. Aufgrund der berechneten Wechselwirkungsparameter ist im

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

Fälle der Alkylmethacrylat-BCPs die Separation von MMA zunächst von AlMMA und dann von PMA anzunehmen, so dass die Spinodalkurve das Zweiphasengebiet MMA (ggf. mit PMA-Anteil) / AlMMA (ggf. mit PMA-Anteil) beschreibt. Im Falle der 1-Hydroxypropylmethacrylat-BCPs wird erwartungsgemäß der höchste Wechselwirkungsparameter zwischen den Segmenten PMA und HpmMA bestimmt, so dass zunächst die Separation von HpmMA- (mit MMA) und PMA-Phase (mit vermutlich weniger MMA) erfolgen wird. Da aus der thermischen Analyse keine Ergebnisse vorliegen, kann hierüber an dieser Stelle nur spekuliert werden.

Tabelle 16: Löslichkeitsparameter, molare Volumina und daraus berechnete Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter.

Segment	Löslichkeits- parameter δ [(J/cm ³) ^{1/2}]	Molares Volume n V _m [cm ³ /mol]	Wechselwirkungsparameter	
			$\chi_{\text{PMA, MMA}}$	0,065
			$\chi_{\text{PMA, AlMMA}}$	0,0466
			$\chi_{\text{AlMMA, MMA}}$	0,180
			$\chi_{\text{PMA, HpmMA}}$	2,609
			$\chi_{\text{MMA, HpmMA}}$	1,353
			$\chi_{\text{EO, MMA}}$	0,032
			$\chi_{\text{EO, PMA}}$	0,000036
			$\chi_{\text{EO, HMA}}$	0,00138
HMA	18,98	162,4		
PMA	19,14	146,3		
MMA	20,32	81,9		
AlMMA	18,20	116,0		
HpmMA	26,29	106,7		
EO	19,17	36,0		

In Abb. 104 sind die berechneten Phasendiagramme für die Blockcopolymere PPMA-PAImMA-PMMA und PPMA-PHpmMA-PMMA, zur Veranschaulichung aus verschiedenen Perspektiven, wiedergegeben. Dass die Phasenseparation in den Blockcopolymeren mit 1-Hydroxypropylmethacrylat bei deutlich geringerem Gesamtpolymerisationsgrad N gegenüber der allylfunktionalisierten Serie auftritt, wird deutlich in der Auftragung beider Phasendiagramme in dasselbe Koordinatensystem, vgl. Abb. 105. Experimentell vorhandene Daten sind durch Balken mit einer dem Gesamtpolymerisationsgrad entsprechenden Höhe gekennzeichnet. Aus der Position des Balkens auf der Grundfläche des Dreieckskoordinatensystems geht die Zusammensetzung des Polymers eindeutig hervor. Für die oben beschriebene und im Phasendiagramm gekennzeichnete Probe PAImM82 bzw. PHpmM82 stellen wir fest, dass erwartungsgemäß Phasenseparation erfolgt und dass diese auch laut Phasendiagramm für die hydroborierte Probe durch einen wesentlich größeren Abstand zur Spinodalen gekennzeichnet ist als für die Probe mit nicht umgesetzten Allylgruppen. Tatsächlich führt die Umsetzung der relativ unpolaren Allylgruppen zu funktionellen Gruppen mit hoher Hydrophilie dazu, dass bei gleicher molarer Zusammensetzung die zylindrische in eine lamellare Morphologie umgewandelt wird. Die Programmskripte, mit denen aus den nach Leibler berechneten Koordinaten für χ_N Phasendiagramme erzeugt wurden, sind im Anhang zusammengestellt.

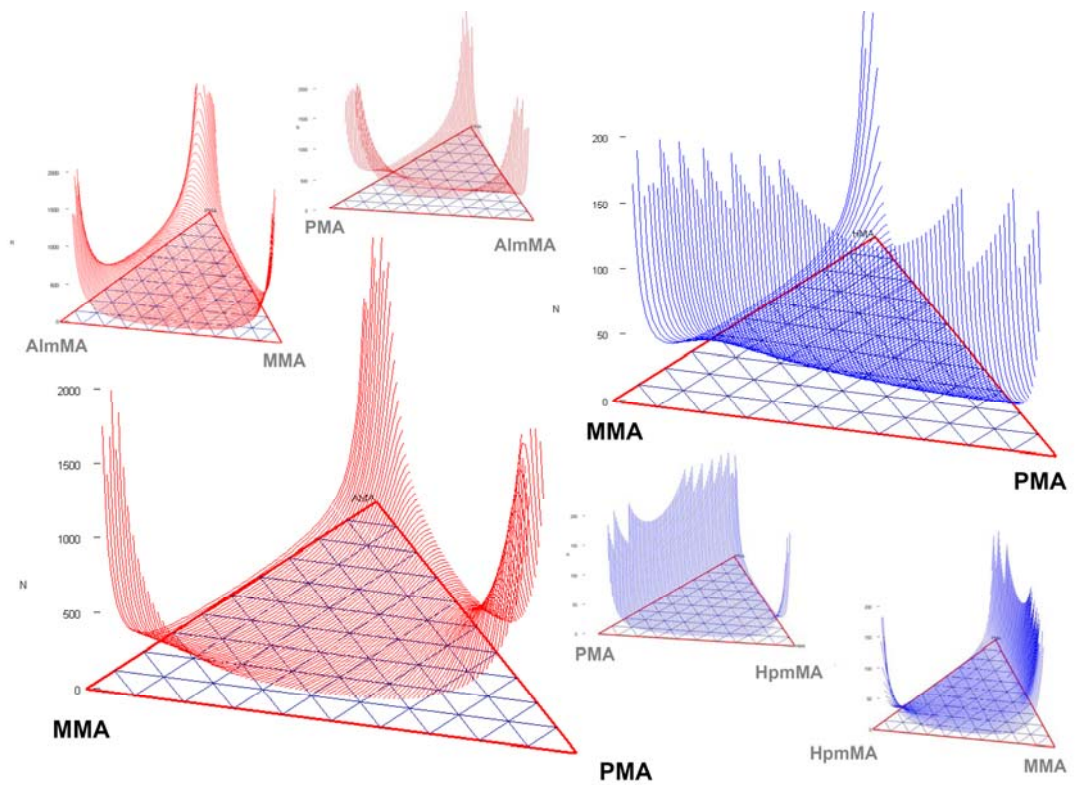


Abbildung 104: Phasendiagramme für die Blockcopolymere **PPMA-PAImMA-PMMA** und **PPMA-PHpmMA-PMMA** aus verschiedenen Perspektiven.

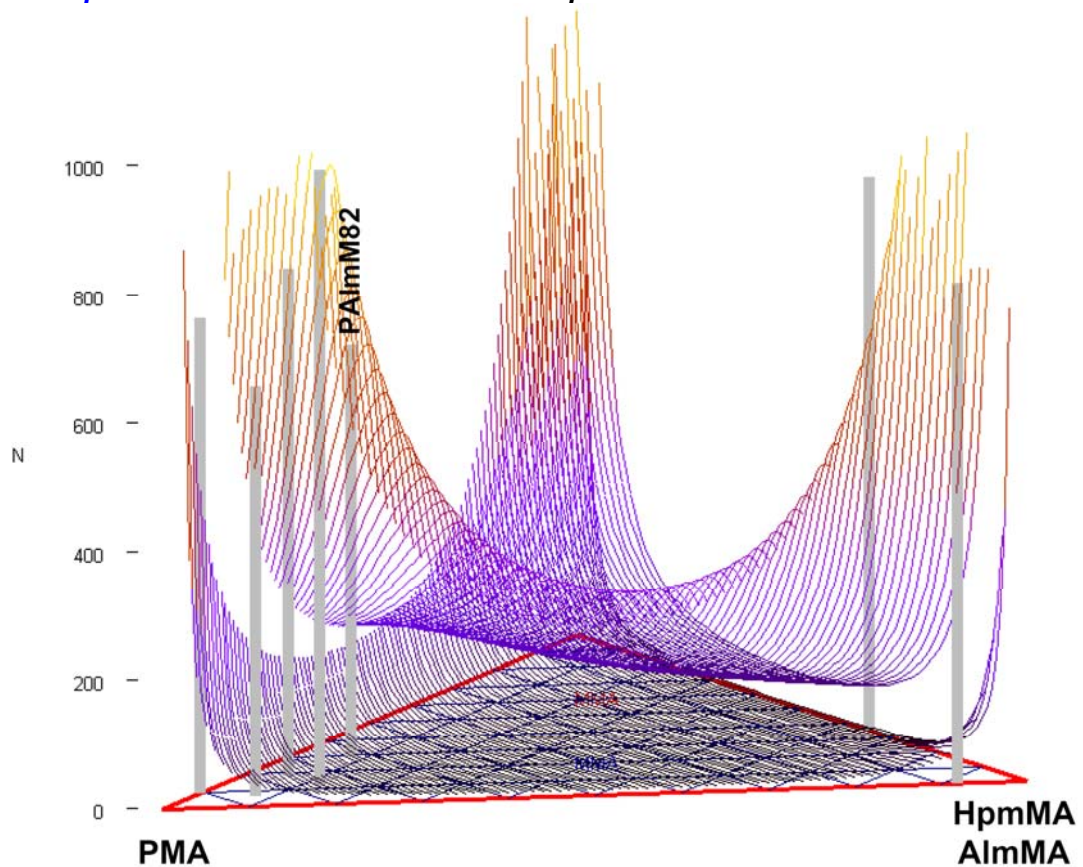


Abbildung 105: Vergleichende Darstellung beider Phasendiagramme für die Blockcopolymere **PPMA-PAImMA-PMMA** (obere Fläche) und **PPMA-PHpmMA-PMMA** (untere Fläche) mit experimentellen Ergebnissen.

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

Desweiteren wurde eine Probe des Triblockcopolymeren PEO-PMMA-PPMA erzeugt, welche ebenfalls phasensepariert vorlag. Über temperaturabhängige Röntgenstreuexperimente mit Synchrotronstrahlung konnte bisher nur ermittelt werden, dass die Probe Phasenseparation mit Abständen $d > 75$ nm zeigt. Es sind weitere Messungen mit größeren Abständen zwischen Probe und Detektor notwendig, um kleinere Winkel bzw. größere Domänenabstände erfassen zu können. TEM- oder AFM-Aufnahmen liegen derzeit nicht vor, so dass eine Einschätzung des Mikrophasenseparationsverhaltens im Bulk nicht möglich ist.

Aus Tab. 16 gehen auch die erforderlichen molaren Volumina und Löslichkeitsparameter zur Simulation eines Phasendiagrammes hervor, das in Abb. 106 aus drei Perspektiven dargestellt ist. Ethylenoxid und PMA sind nach dem ermittelten Wechselwirkungsparameter von $4 \cdot 10^{-5}$ sehr gut verträglich, so dass der Übergang zum Zweiphasengebiet, das durch die dargestellte Spinodalfäche repräsentiert wird, erst bei hohen Polymerisationsgraden erfolgt.

Da die einzige synthetisierte Triblockcopolymerprobe eine Mischung aus Diblockcopolymer-Precursor und Triblockcopolymer darstellt, wurde auch für diesen Fall ein Phasendiagramm berechnet, vgl. Abb. 107, in dem anhand der eingetragenen Probe ersichtlich wird, dass die Phasenseparation unabhängig von Diblockcopolymerverunreinigungen erfolgen sollte. Um Aussagen über die Morphologie der Probe und allgemeinere Aussagen bzgl. des Triblockcopolymerensystems machen zu können, müssten wesentlich mehr Proben betrachtet werden, was im Zeitrahmen dieser Arbeit nicht möglich war.

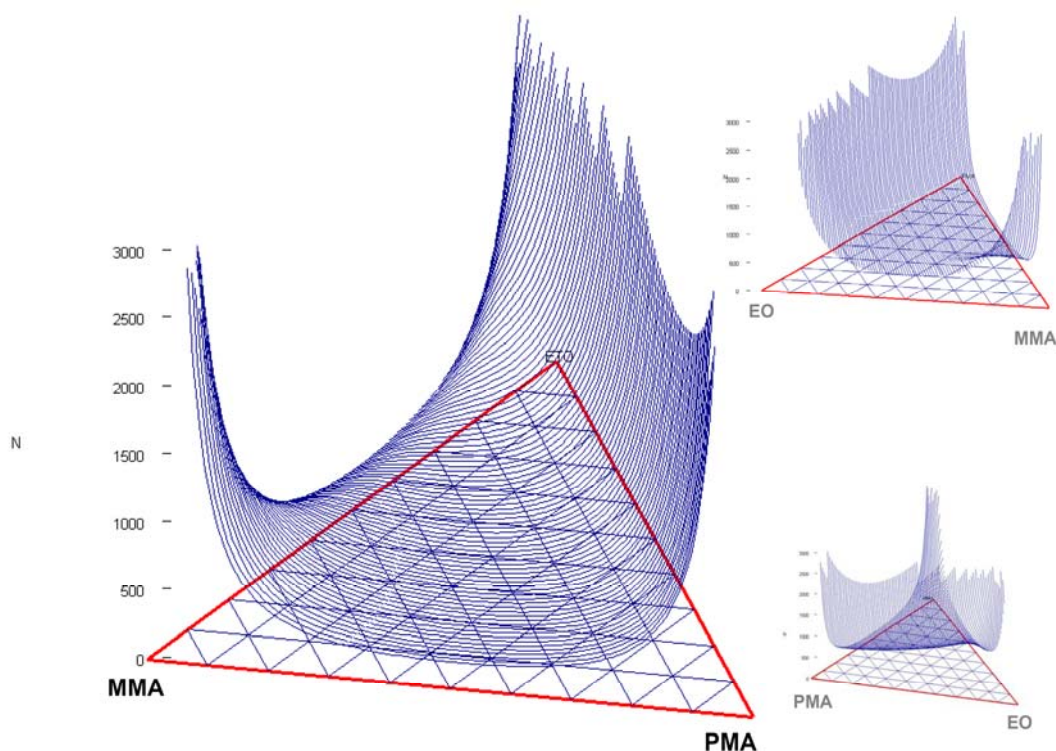


Abbildung 106: Phasendiagramme für die Triblockcopolymere PEO-PMMA-PPMA aus drei Perspektiven.

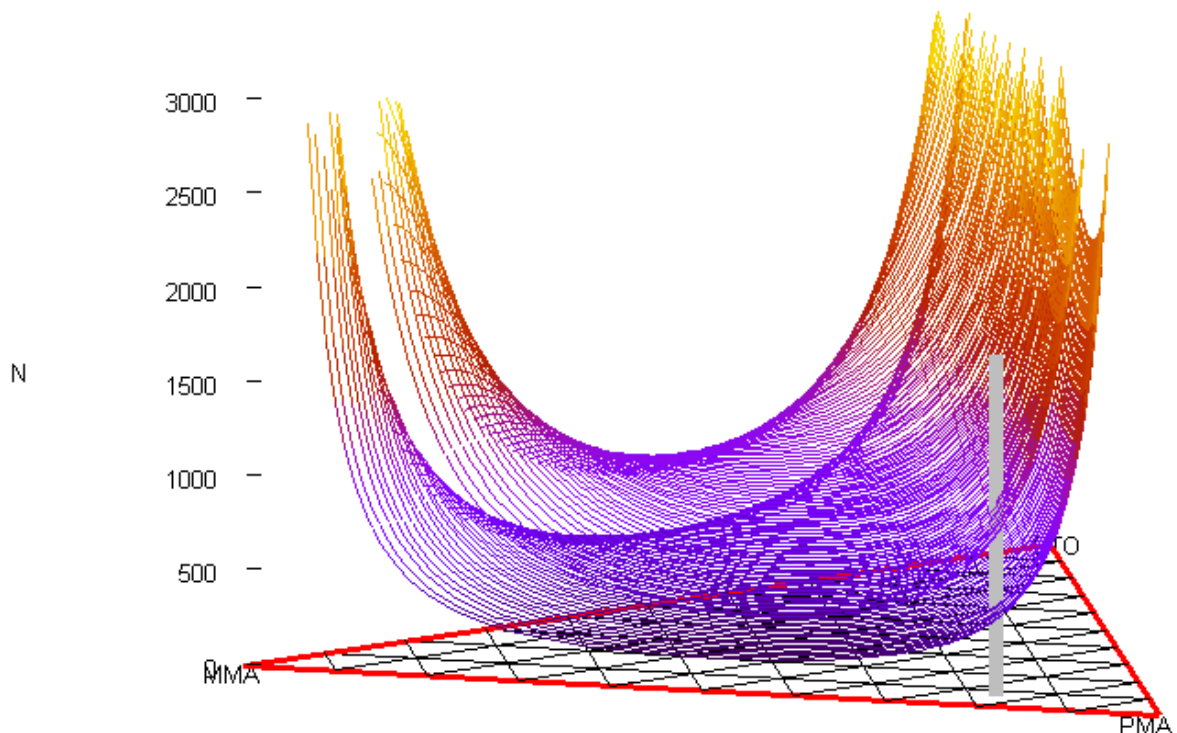


Abbildung 107: Phasendiagramme für die Triblockcopolymere PEO-PMMA-PPMA (untere Fläche) und für ein Blend aus Diblock-Precursor PEO-PMMA und Triblock PEO-PMMA-PPMA (obere Fläche) mit experimentellem Ergebnis.

3.3.2 Morphologie in dünnen Filmen

Es ist bekannt, dass die Morphologie von mikrophasenseparierenden Blockcopolymeren in dünnen Filmen deutlich mehr Einflussparametern unterliegt, als es im Bulk der Fall ist. Zur Untersuchung der erhaltenen Di- und Triblockstrukturen wurden diese unter möglichst gleichbleibenden Bedingungen in bezug auf die Behandlung des Substrates und die umgebende Atmosphäre auf Siliciumwafern mit natürlicher Siliciumdioxidschicht von wenigen nm aufgebracht, um ein relativ konstantes Oberflächenfeld zu gewährleisten. Dazu wurde eine als Dipcoating bezeichnete Methode angewendet, bei der das polierte und gereinigte Substrat mit einer definierten Geschwindigkeit aus einer verdünnten Polymerlösung herausgezogen wird, so dass die in Lösung frei beweglichen Polymerketten sich entsprechend ihrer Affinitäten zu Substrat, Lösungsmittel und Luft anordnen können, bevor das Lösungsmittel nach Entfernen aus der mit Lösungsmitteldampf angereicherten Kammer zügig verdampft (vgl. 4.7.2.2). Als gutes Lösungsmittel für beide Blöcke des Blockcopolymeren wurde THF gewählt. Über die Ausziehgeschwindigkeit konnte die Filmdicke gut eingestellt werden und mittels Ellipsometrie konnte festgestellt werden, dass es infolge der Gravitation nicht zu einer Verdickung des Films nach unten kommt. Oftmals werden dünne Filme durch Spincoaten erzeugt, wobei die Drehgeschwindigkeit massgeblich für die Filmdicke ist. Da mit der Dipcoating-Methode für das System PPMA-PMMA bereits gute Erfahrungen gesammelt worden waren, wurde die Methode aus Gründen der Vergleichbarkeit beibehalten. Eine Temperung der Filme wurde nicht vorgenommen, weil bereits bekannt war, dass diese in der Regel zu einer Verschlechterung der Filmmorphologie mit erhöhter Rauigkeit und ausgeprägter Terrassenbildung führt [10]. Prinzipiell befinden sich die Proben somit nicht im Gleichgewichtszustand, sondern in einem Zustand, der nach Verdampfen des Lösungsmittels und Erstarren der im

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

Glaszustand befindlichen PMMA-Blöcke eher den Gleichgewichtszustand der Blöcke in konzentrierter Lösung wiedergibt.

Die untersuchten Diblockcopolymere sind zunächst in Tab. 17 zusammengestellt.

Tabelle 17: Untersuchte Proben.

PROBE	M _n [g/mol]	Zusammen- setzung [mol/mol]	SAXS Bulk- morphologie (d (a) [nm])	Filmdicke [nm]	Filmmorphologie
PMA19	28000	39 / 61	LAM (24)	15 – 25 52 – 60	LAM = LAM perf.?
PMA21	29000	39 / 61	LAM (25)	35 – 39	LAM perf.?
PM46	30000	39 / 61	LAM (30)	26 48	LAM perf.? LAM perf.?
PMA16	128000	40 / 60	LAM (69)	15 – 25 80 – 110	LAM = ch. LAM = ch.
PM07	135000	42 / 58	LAM (58)	53 – 64 77 – 89	LAM = ch. LAM = ch.
PM08	117000	42 / 58	LAM (58)	48 – 56 60 – 75	LAM = ch. LAM = ch.
PM64	250000	46 / 54	LAM ? (nur 1 Refl., 67)	37	?
				50	?
				92	?
PM59	26000	67 / 37	ZYL (26(30))	16 40	ZYL ZYL =
PM04	65000	67 / 33	ZYL (35(40))	20 – 25 50 – 60 120 – 160	ZYL = ZYL = ZYL =
PM03	81000	67 / 33	ZYL (42(48))	20 – 25 45 – 60	ZYL ZYL =
PM01	175000	74 / 26	LAM (55)	20 – 25	LAM ?
				15 – 20	LAM ?
				50 – 60	LAM ?
				38 – 43	LAM ?
				55 – 65	LAM ?
				101 – 107	LAM
PM63	360000	70 / 30		67	?
				89	?

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

Entsprechend der Einteilung der Bulkproben nach ihrer Lage im Phasendiagramm in eine Gruppe nahe der symmetrischen 40/60er Zusammensetzung mit Lamellenmorphologie und eine zweite Gruppe nahe der 70/30er Zusammensetzung wurden die Proben auch für den Vergleich der Filmmorphologien in diese beiden Gruppen unterteilt.

Die niedrigmolekularen Proben der ersten Zusammensetzungsgruppe zeigen ganz allgemein keine gute Morphologieausprägung. Häufig findet man Terrassen von mehreren Mikrometern Ausdehnung, wie in Abb. 108 für die Probe PMA19 dargestellt, insbesondere in dünnen Filmen, bei denen eine Schichtdicke kleiner als die Lamellendicke im Bulk bestimmt wurde. Die Ausbildung von Terrassen tritt auf, wenn Lamellen parallel zum Substrat ausgerichtet vorliegen und Substanz zur Ausbildung vollständiger Schichten fehlt. Der Blick von oben auf den Film lässt in diesem Fall nur den Blick auf die oberste und die nicht vollständig bedeckte zweite Schicht der Lamelle zu.

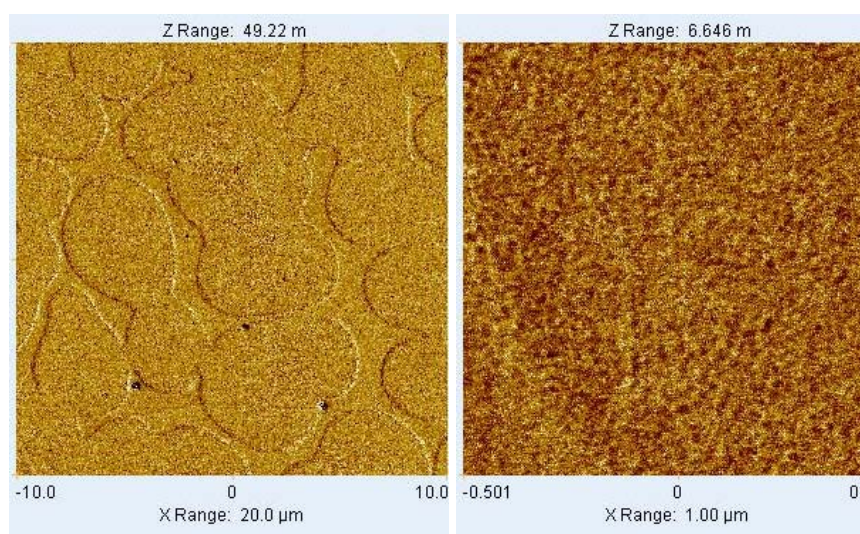


Abbildung 108: AFM-Phasenbilder der Probe PMA19, Filmdicke 15 – 25 nm.

Bei hohen Rauigkeiten kann auch die Untersuchung der Filme mittels GISAXS nicht zur Morphologiebestimmung herangezogen werden, weil das Reflexionsverhalten an der Oberfläche stark gestört wird.

In dickeren Filmen, in denen eine Filmdicke größer als der Bulkdomänenabstand gewährleistet ist, treten Strukturen auf, die die Erwartung an Strukturen mit einer Orientierung parallel zum Substrat stützen. Die AFM-Aufnahmen der beiden etwas dickeren Filme der Proben PMA19 und der hinsichtlich Zusammensetzung und Molmasse vergleichbaren Probe PMA21 in Abb. 109, ebenso wie die Filme der Probe PM46 mit leicht vergrößertem Bulkdomänenabstand in Abb. 110, lassen vermuten, dass es sich bei den beobachteten Strukturen wohl um perforierte Lamellen handelt, in denen weiche (= dunkle) PPMA-Strukturen unregelmäßig durch eine PMMA-Schicht hindurchbrechen. Prinzipiell könnte man die dunklen Domänen natürlich auch als stehende PPMA-Zylinder oder Kugeln interpretieren, aufgrund der nachgewiesenen Lamellenstruktur im Bulk wird davon aber zunächst Abstand genommen.

Die GISAXS-Untersuchung eines Filmes der Probe PMA19, vgl. Abb. 111 mit einer Schichtdicke von 40 nm deutet zwar das Auftreten lateraler Strukturen an, ob es sich dabei um die durchbrechenden PPMA-Domänen oder andere wenig geordnete stehende Strukturen handelt, ist aber nicht klar. Im Folgenden werden AFM-Aufnahmen von mittels

GISAXS tatsächlich nachgewiesenen PPMA-Zylinderstrukturen vorgestellt, die ein anderes Erscheinungsbild zeigen.

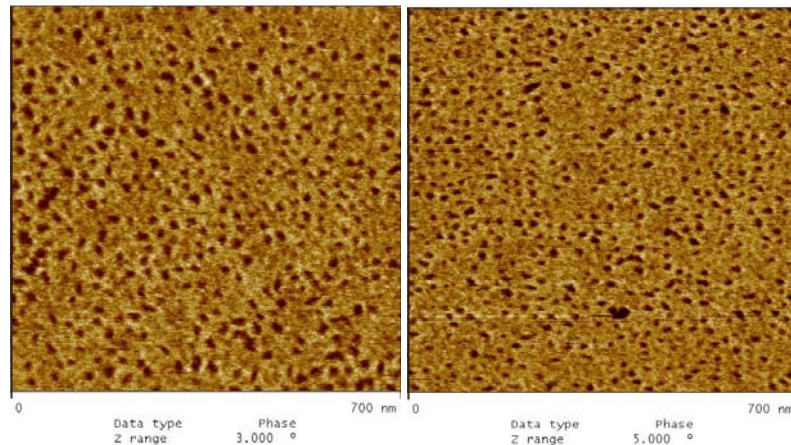


Abbildung 109: AFM-Phasenbilder der Probe PMA21, Filmdicke 35 – 39 nm (links) und PMA19, 52 - 60 nm (rechts).

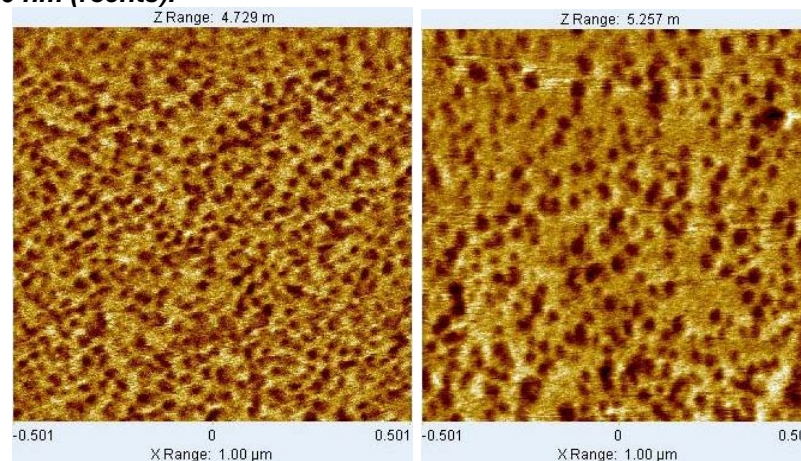


Abbildung 110: AFM-Phasenbilder der Probe PM46, Filmdicke 26 nm (links) und 48 nm (rechts).

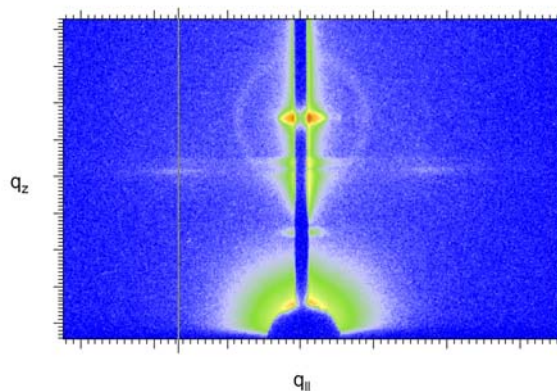


Abbildung 111: Typisches GISAXS-Muster mit lateralem Korrelationspeak bei etwa 22,5 nm. Es handelt sich um einen 40 nm dicken Film der Probe PMA19, Einfallswinkel 0,3°.

Für den mittleren Molmassenbereich der Gruppe der symmetrischen Blockcopolymere werden unabhängig von der Filmdicke immer Strukturen erhalten, die nach keiner regelmäßigen Ordnung verteilt vorliegen und bei größerer Auflösung wie chaotisch gestapelte Lamellen erscheinen, welche teilweise entnetzen, teilweise ineinander zu fließen scheinen. In dünneren Filmen wie für das Beispiel der Probe PMA16 in Abb. 112 (links) werden zwei Schichten mit etwa 10 nm großen Löchern abgebildet. Die untere Schicht

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

entnetzt (wahrscheinlich vom Wafer) entlang einer sehr ausgefranzten Grenzfläche, während die obere an vielen Stellen direkt in die untere hineinfließt und über mehrere Mikrometer dazwischen sehr scharf von ihr getrennt vorliegt. Es ist bisher nicht klar, wie die vorliegenden AFM-Aufnahmen von Filmen der Proben PMA16 und PM07, die in den Abb. 112 und 113 wiedergegeben sind, im Detail zu deuten sind. Der Eindruck gestapelter Schichten wird durch die AFM-Höhenbilder der Probe PM08 in Abb. 114 verstärkt. Aufgrund der hohen Rauigkeit der Filme dieser Probenklasse stehen nur wenige GISAXS-Ergebnisse zur Verfügung. Für einen Film der Probe PMOH16 (Filmdicke 11 – 15 nm) ergab die erste Auswertung der Streumuster keine lateralen Strukturen. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit Ergebnissen, die bereits zuvor mit einer Probe der Zusammensetzung 37/63 und einer Gesamtmolmasse von 77000 g/mol erzielt wurden [10].

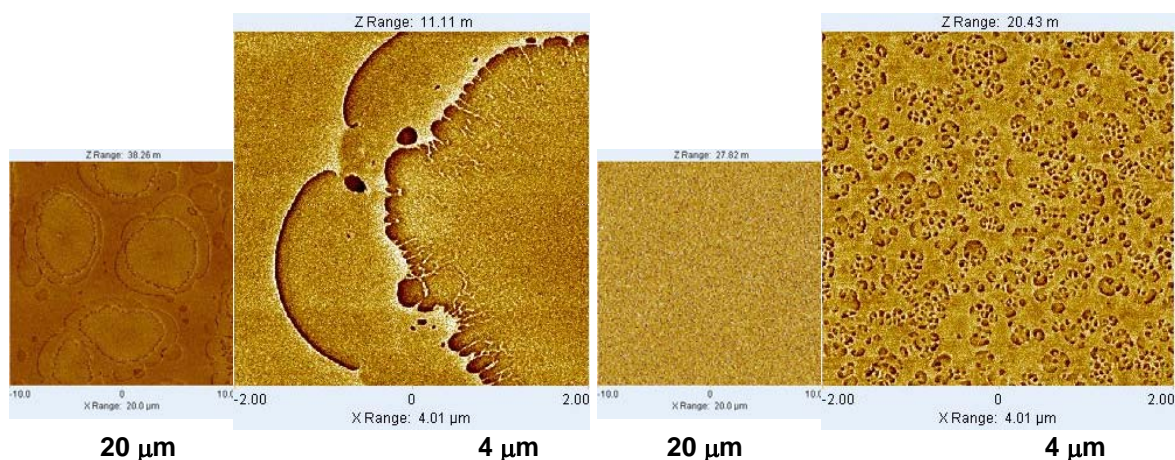


Abbildung 112: AFM-Phasenbilder der Probe PMA16, Filmdicke 15 - 25 nm (links) und 80 - 110 nm (rechts).

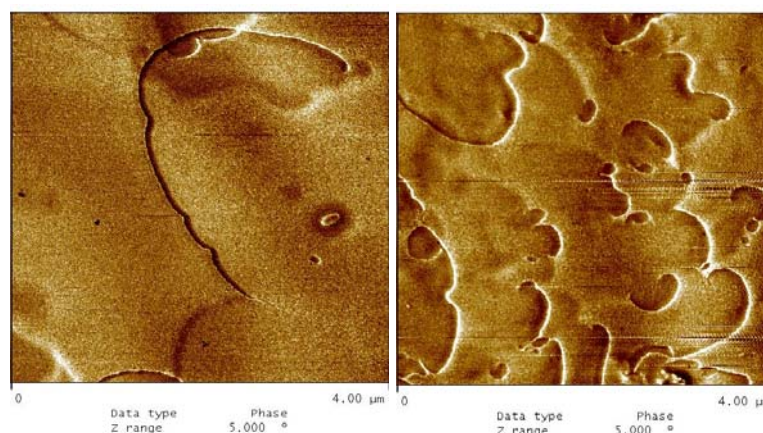


Abbildung 113: AFM-Phasenbilder der Probe PM07, Filmdicke 53 - 64 nm (links) und 77 - 89 nm (rechts).

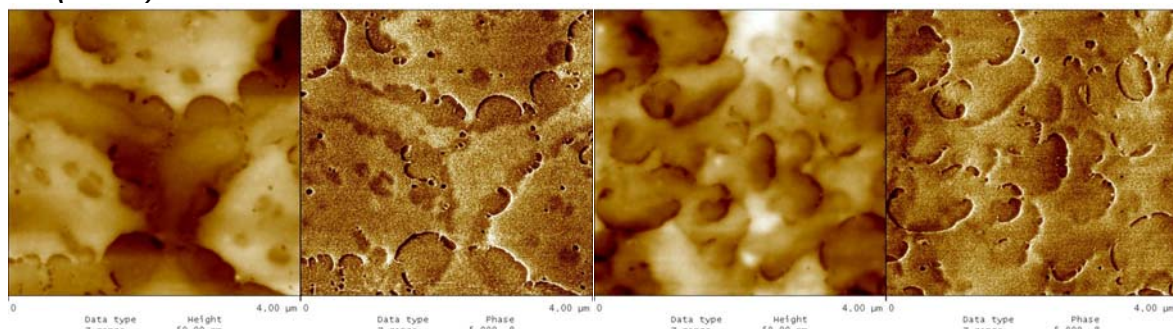


Abbildung 114: AFM-Höhen- und Phasenbilder der Probe PM08, Filmdicke 48 - 56 nm (links) und 60 - 75 nm (rechts), jeweils 4 x 4 µm.

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

Bei weiterer Erhöhung der Molmasse und Beibehaltung der molaren Zusammensetzungsverhältnisse treten Strukturen auf, die mit dem derzeitigen Kenntnisstand nicht erklärbar sind. Bereits die Bulkmorphologie der Probe PM64 konnte nach Auswertung von TEM- (siehe Abb. 89) und SAXS-Ergebnissen nicht eindeutig identifiziert werden. Die Strukturen, die sich in dünnen Filmen ausbilden, sind in Abhängigkeit von der Filmdicke in den Abb. 115 und 116 dargestellt. Zylinderstrukturen, die zunächst für die Bulkmorphologie in Erwägung gezogen wurden, können für die Filmmorphologie ausgeschlossen werden.

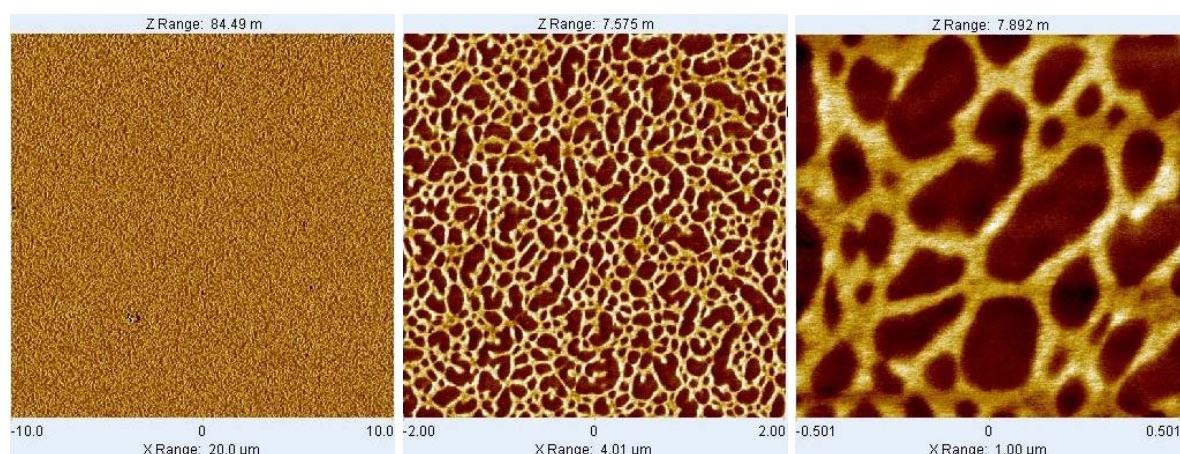


Abbildung 115: AFM-Phasenbilder der Probe PM64, Filmdicke 37 nm.

Bei zunehmender Filmdicke wird, wie in Abb. 116 ersichtlich, keine Umorientierung, sondern die Überlagerung von harten, also PMMA-reichen und netzartigen Schichten beobachtet, die möglicherweise kokontinuierlich vorliegen könnten. Eine offensichtliche Regelmäßigkeit kann nicht ausgemacht werden. GISAXS-Experimente konnten aufgrund der hohen Filmrauigkeit nicht zur Ermittlung einer höheren Ordnung herangezogen werden.

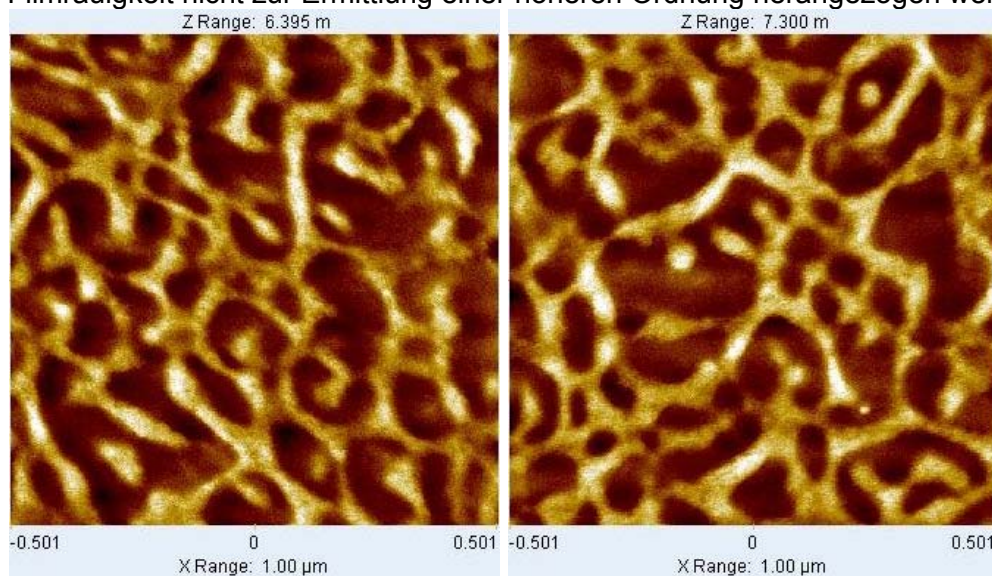


Abbildung 116: AFM-Phasenbilder der Probe PM64, Filmdicke 50 nm (links) und 92 nm (rechts).

In der zweiten Zusammensetzungsgruppe wurden im Festkörper im wesentlichen hexagonale Zylinderstrukturen und eine lamellar mikrophasenseparierte Probe nachgewiesen. Für die unteren Molmassenbereiche dieser Gruppe werden in dünnen Filmen Zylinderstrukturen gefunden, welche sich in Abhängigkeit von der Filmdicke entweder lateral oder perpendicular ausrichten. Am Beispiel von zwei Filmen der Probe PM59 wird in Abb. 117

deutlich, dass sich im Fall einer Filmdicke, die nur etwa die Hälfte des Bulkzylinderabstandes von 30 nm beträgt, stehende PMMA-Zylinder ausbilden, während bei zunehmender Filmdicke vermehrt liegende Zylinder neben wenigen stehenden Strukturen auftreten.

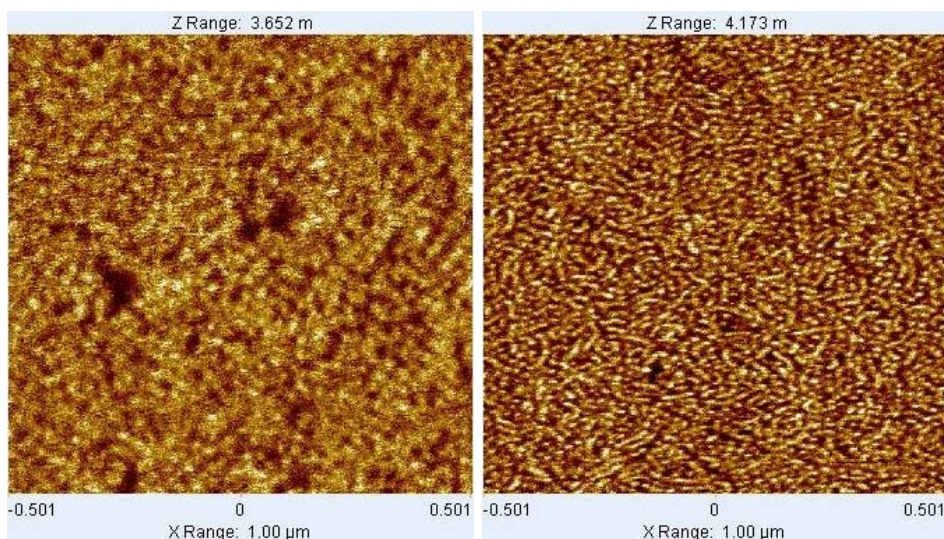


Abbildung 117: AFM-Phasenbilder der Probe PM59, Filmdicke 16 nm (links) und 40 nm (rechts).

Mit zunehmender Molmasse im mittleren Bereich der zweiten Zusammensetzungsgruppe prägen sich die Strukturen wesentlich klarer aus. Dies kann Folge der bereits in der Lösung stärkeren Tendenz zur Phasenseparation verglichen mit Polymeren kleinerer Molmasse und somit kleinerem Produkt χN sein.

Am Beispiel der Filme von Probe PM04, einer im Bulk hexagonal strukturierten Probe mit Zylinderabständen von 43 nm, die in den Abb. 118 und 119 dargestellt sind, wird nochmals die Abhängigkeit der Strukturbildung von der Filmdicke oder vielmehr der pro Fläche vorhandenen Substanz deutlich. Der dünnste aller erzeugten Filme ist mit gut 20 nm schon zu dick, um die ausgebildete Zylindermorphologie in einen stehenden Zustand zu dirigieren. Neben wenigen stehenden Zylindern liegen bereits viele lange Zylinder recht geordnet nebeneinander, teilweise über mehrere hundert Nanometer parallel vor. Der Zylinderdurchmesser der Bulkprobe wurde mit etwa 16 nm aus Bulkdomänenabständen der SAXS-Resultate berechnet. Für die Probe PM03, die bei identischer Zusammensetzung eine leicht erhöhte Molmasse aufweist und somit geringfügig dickere Zylinderstrukturen von etwa 18 nm ausbildet, kann bei einer vergleichbaren Filmdicke von ca. 20 nm eine senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtete Zylindermorphologie mit ausgeprägter Ordnung nachgewiesen werden, die durch AFM-Aufnahmen (Abb. 120, links) und GISAXS-Messungen (Abb. 121) bestätigt wird. Bei höherer Filmdicke folgt erwartungsgemäß das Umklappen der Zylindermorphologie zu liegenden Strukturen, vgl. Abb. 120 und 121, rechts.

In sehr dicken Filmen, wie für das Beispiel des 120 - 160 nm dicken Films der Probe PM04 (Abb. 119), wird die Morphologieausbildung u. U. deshalb gestört, weil das Lösungsmittel nicht mehr gleichmäßig abdampfen kann. Die erhaltenen Filme zeigen eine sehr hohe Rauigkeit und es treten unregelmäßige, meist längliche Löcher mit Ausdehnungen von 2 – 3 µm und weniger als 1 µm in der Breite auf, die grundsätzlich verschieden von den beschriebenen Lochstrukturen in lamellar strukturierten Filmen sind. Bei höherer Vergrößerung können in der Ebene liegende PMMA-Zylinderstrukturen

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

identifiziert werden, die um eine zweite Art von kleineren, kreisförmigen Lochstrukturen mit Durchmessern um 100 nm herum angeordnet vorliegen.

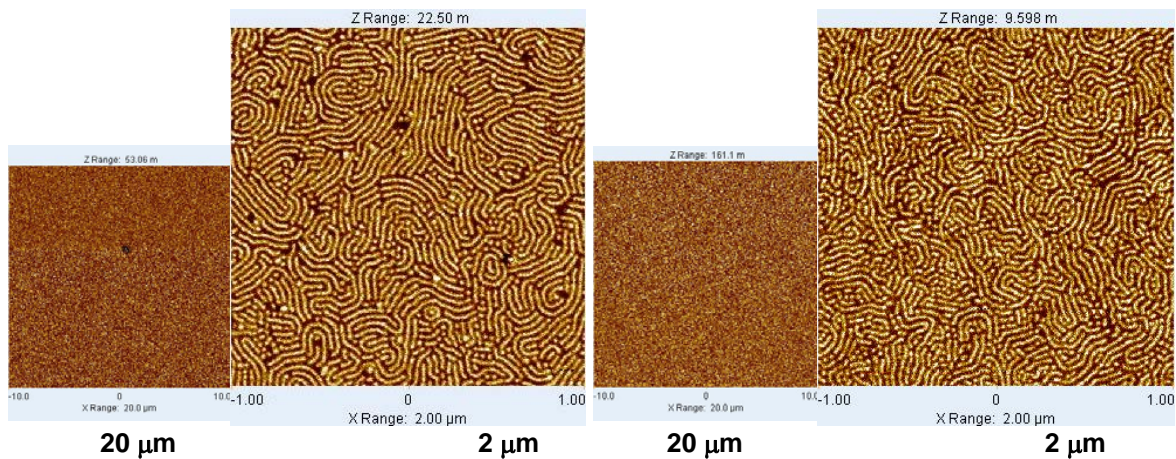


Abbildung 118: AFM-Phasenbilder der Probe PM04, Filmdicke 20 - 25 nm (links) und 50 - 60 nm (rechts).

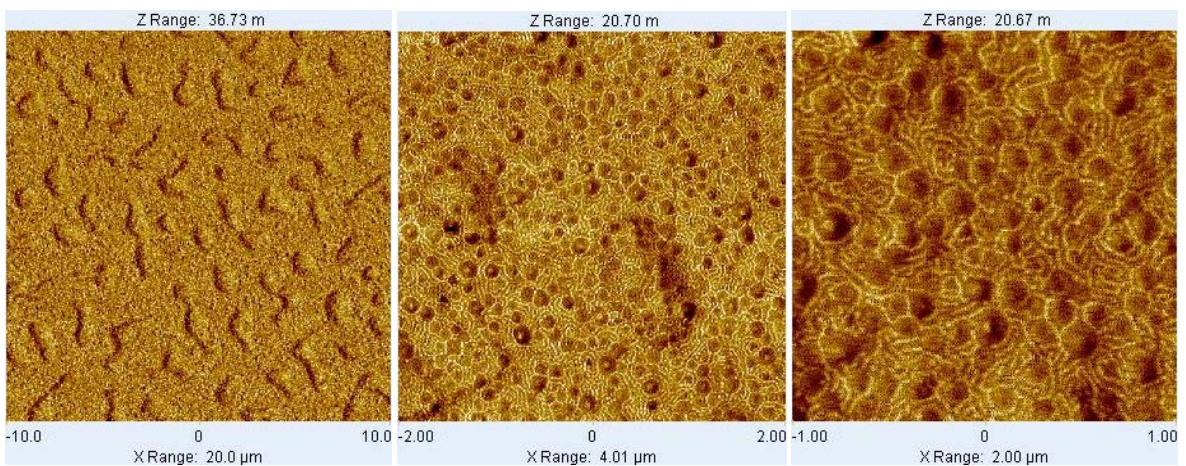


Abbildung 119: AFM-Phasenbilder der Probe PM04, Filmdicke 120 - 160 nm (20, 4 und 2 µm).

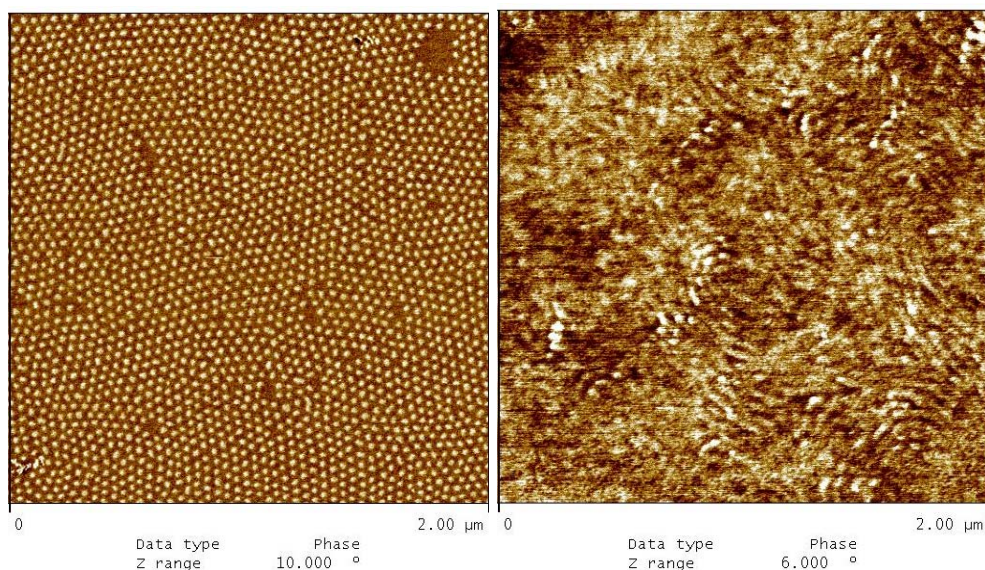


Abbildung 120: AFM-Phasenbilder der Probe PM03, Filmdicke 20 - 25 nm (links) und 45 - 60 nm (rechts).

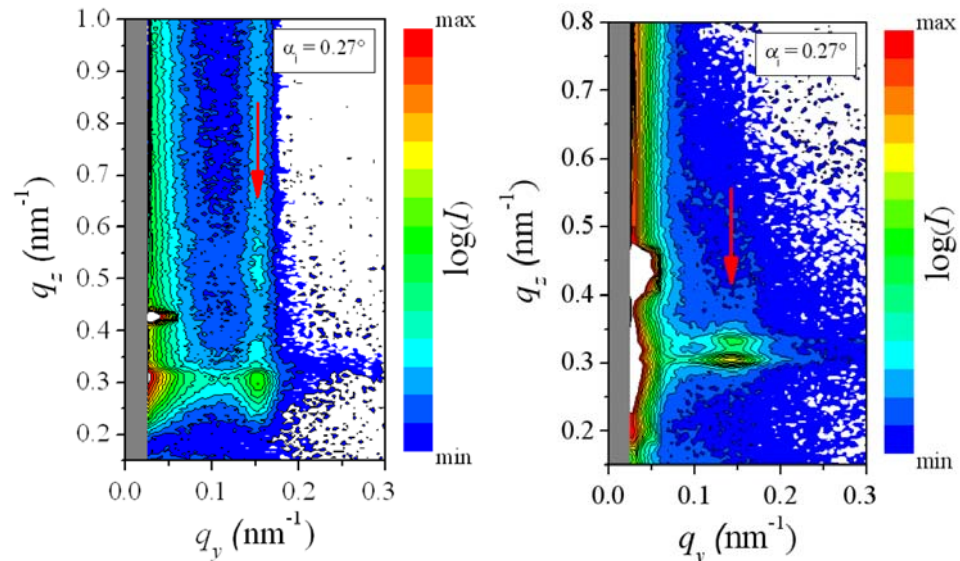


Abbildung 121: GISAXS-Streumuster der in Abb. 120 dargestellten Filme der Probe PM03, Filmdicke 20 – 25 nm (links) und 45 – 60 nm (rechts), bei einem Einfallswinkel von $0,27^\circ$, bereits in [179] veröffentlicht.

Eine in bezug auf die Vielfältigkeit von Morphologien sehr interessante Probe stellt die Probe PM01 dar, die als einzige Probe der Zusammensetzungsgruppe im Bulk durch lamellare Strukturen mit Domänenabständen von 55 nm bei geringem PMMA Anteil von rund 16 Vol% aufgefallen war. In sehr dünnen Filmen (Abb. 122 und 123) kann ähnlich wie für die symmetrischen Lamellen das Entnetzen (wahrscheinlich des Substrats) beobachtet werden, die ausgebildete Schicht zeigt aber im Gegensatz zu den bei vergleichbarer Molmasse im symmetrischen Zusammensetzungsbereich gefundenen relativ chaotischen Lamellenschichten eine laterale Entmischung, die z. B. durch weiche und wenig geordnete stehende PPMA-Zylinder oder in umgekehrter Blickrichtung durch eine liegende perforierte PMMA-Lamelle hervorgerufen worden sein kann.

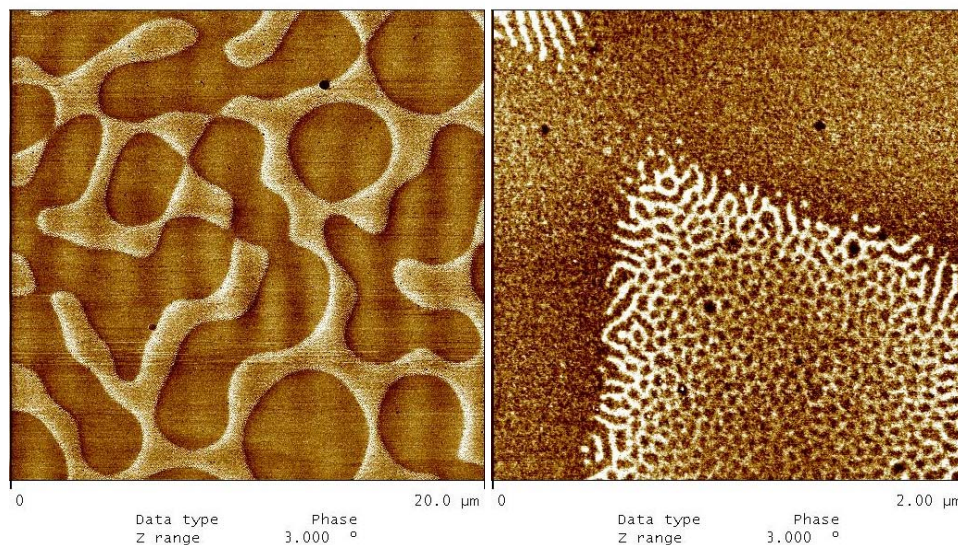


Abbildung 122: AFM-Phasenbilder der Probe PM01, Filmdicke 20 - 25 nm.

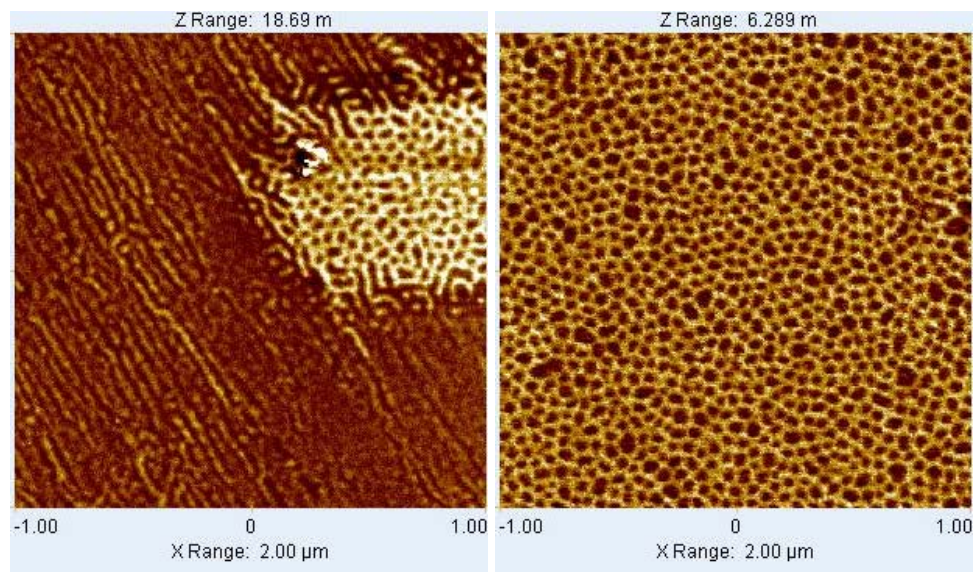


Abbildung 123: AFM-Phasenbilder der Probe PM01, Filmdicke 15 - 20 nm (links) und 55 nm (rechts).

Bei höherer Filmdicke verdichtet sich die Netzstruktur derart, dass ohne weiteres keine Interpretation gegeben werden kann. Mittels GISAXS ist eine Aussage über die stehende Zylinderstruktur im dünnen Film möglich, siehe Abb. 124 für einen Film mit 55 nm Dicke (vgl. Abb. 123, rechts). Der gelbe Pfeil markiert den durch stehende Zylinder hervorgerufenen Reflex, der rote Pfeil deutet eine zweite Struktur an. Demnach handelt es sich um stehende PPMA-Zylinder und wenige kurze PPMA-Lamellen. Erst für einen Film mit einer Filmdicke von beinahe doppeltem Bulkdomänendurchmesser wird eine homogene Deckschicht beobachtet, wie in Abb. 125 rechts deutlich wird, so dass auch für diesen Fall ein Umklappen der Orientierung von stehend zu liegend angenommen werden kann.

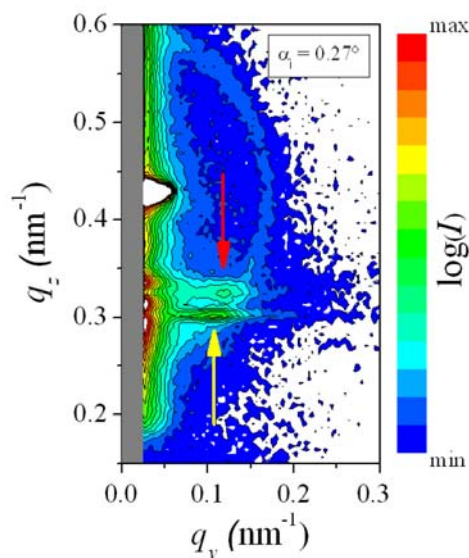


Abbildung 124: GISAXS-Streumuster der Probe PM01, Filmdicke 55 nm, aus [179], Einfallswinkel $0,27^\circ$ (die Kreisstruktur im oberen Bereich wurde durch Kapton-Fenster im experimentellen Aufbau verursacht).

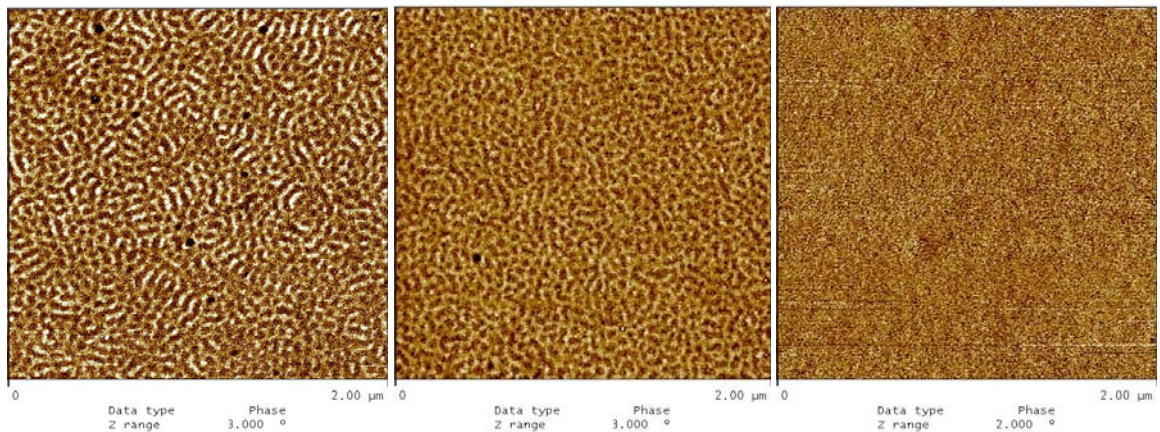


Abbildung 125: AFM-Phasenbilder der Probe PM01, Filmdicke 38 - 43 nm (links), 55 - 65 nm (mitte) und 101 – 107 nm (rechts).

Eine vergleichbare PPMA-Zylinderstruktur mit vergrößerten Zylinderdurchmessern kann auch für sehr hohe Molmassen wie für die Probe PM63 in Abb. 126 beobachtet werden, wenn die Filmdicke gering bleibt. Erste GISAXS-Ergebnisse bestätigen diesen Sachverhalt (Zylinder mit $a \sim 116$ nm). Bei zunehmender Filmdicke zeigen die Filme wie in Abb. 127 hohe Rauigkeiten und eine zunächst unbekannte Morphologie, die interessanterweise Ähnlichkeiten zu einer anderen bisher nicht identifizierten Filmstruktur der Probe PM64 mit einer völlig verschiedenen Zusammensetzung aufweist (vgl. Abb. 115 und 116). GISAXS-Ergebnisse zu diesen Proben konnten aufgrund der hohen Rauigkeit der Filme nicht erhalten werden.

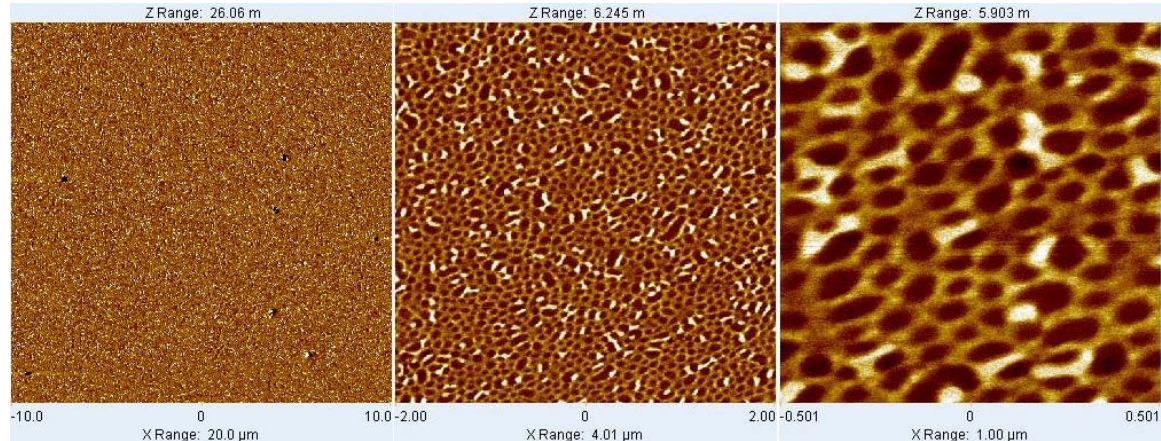


Abbildung 126: 6 AFM-Phasenbilder der Probe PM63, Filmdicke 67 nm.

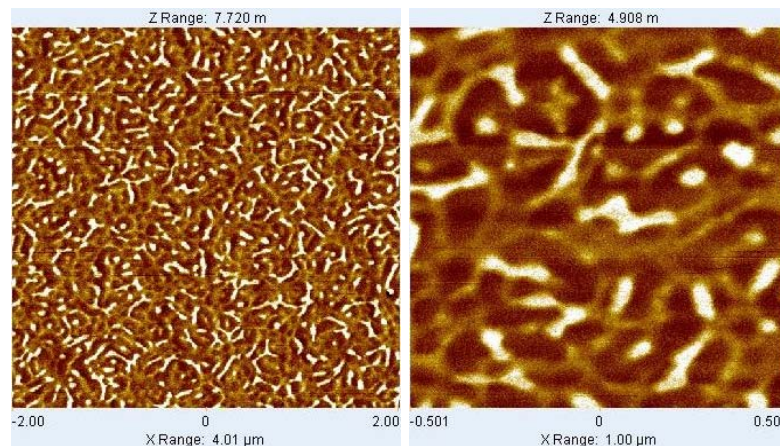


Abbildung 127: AFM-Phasenbilder der Probe PM63, Filmdicke 89 nm.

Multifunktionalisierte Blockcopolymere

Multifunktionalisierte Blockcopolymere wurden zielgerichtet in einem Zusammensetzungsbereich synthetisiert, für den gemäß Diblockcopolymerstruktur Zylindermorphologien erwartet wurden. Diese konnten im Bulk teilweise durch SAXS-Experimente verifiziert werden.

Die Ergebnisse der ersten Morphologieuntersuchungen an multifunktionalisierten Blockcopolymerfilmen sind in Tab. 18 zusammengestellt.

Tabelle 18: Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchung der Filmmorphologie von multifunktionalisierten Blockcopolymerproben.

PROBE PMA-AlmMA-MMA (mol%) M _n (PDI) in g/mol	Bulk (SAXS)	Film Dicke [nm] u. Struktur	PROBE nach Hydroborierung	Bulk (SAXS)	Film Dicke [nm] u. Struktur
PAImM82 63-8-29 92000 (1,27)	ZYL a = 62 nm	19 ZYL 39 ZYL =	-	-	-
PAImM88 86-8-6 96000 (1,73)	1 Refl. 53 nm	9 - 52 ZYL	-	-	-
PAImM94 76-13-11 140000 (1,52)	n. b.	30 ZYL 95 ZYL	-	-	-
PcoAlmM83 60/11-29 130000 (1,53)	ZYL a = 66 nm	10 ZYL 50 ZYL	PcoHpmM83-2	d > 75 nm	11 ZYL 90 ZYL
PMcoAlm90 80-2/18 102000 (1,08)	n. b.	16 - 35 ZYL	-	-	-
PMcoAlm98 67-15/18 102000 (1,08)	ZYL a = 39 nm	13 ZYL = / 43 ZYL =	PMcoHpm98	d > 75 nm	72 ZYL = /

Zunächst wurden solche multifunktionalisierten Blockcopolymere untersucht, die einen multiallylfunktionalisierten Mittelblock aufweisen. Die Abb. 128, 129 und 130 zeigen Filme der Proben PAImM82, PAImM88 und der im Bulk noch nicht untersuchten Probe PAImM94 mit verschiedenen Filmdicken. Die eindeutig als zylindrisch charakterisierte Probe PAImM82 mit Zylinderabständen von a = 62 nm zeigt im dünnen Film (Abb. 128, links) mutmaßlich stehende, im dickeren Film bereits viele liegende neben einigen stehenden PPMA-Zylindern (Abb. 128, rechts). Die Allylmethacrylatsegmente, deren Sequenz u. U. zu kurz ist, um eine eigenständige Phase ausbilden zu können, können nicht lokalisiert werden, müssen aber aus geometrischen Gründen in der Nähe des sichtbaren Überganges von weicher (dunkler PPMA-Phase) zu harter (heller PMMA-) Phase auftreten. Für die Probe PAImM88 wurde ein sehr dünner Film erzeugt, in dem für den untersuchten Bereich gar keine Strukturierung gefunden werden konnte, während in einem dickeren

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

Film mit einer Dicke nahe dem Bulkdomänenabstand wahrscheinlich stehende Zylinderstrukturen auftreten (Abb. 129). Die Probe PAImM94, deren Bulkdomänenabstand noch nicht bestimmt werden konnte, zeigt sowohl im dünnen als auch im dickeren Film stehende Zylinderstrukturen, die sich sehr ähnlich sehen.

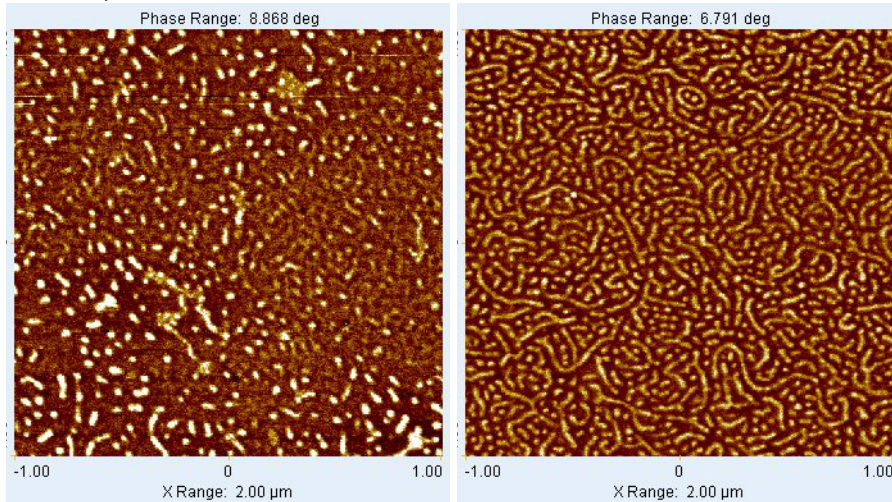


Abbildung 128: AFM-Phasenbilder der Probe PAImM82, Filmdicke 19 nm (links) und 39 nm (rechts).

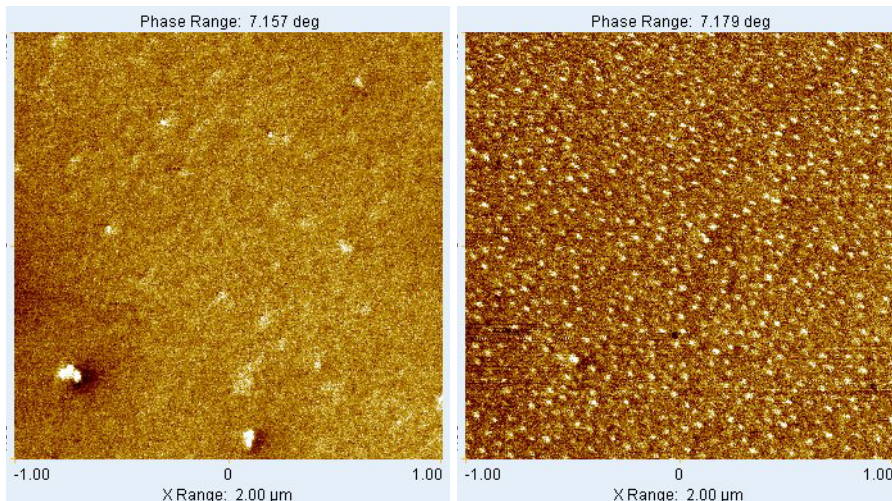


Abbildung 129: AFM-Phasenbilder der Probe PAImM88, Filmdicke 9 nm (links) und 52 nm (rechts).

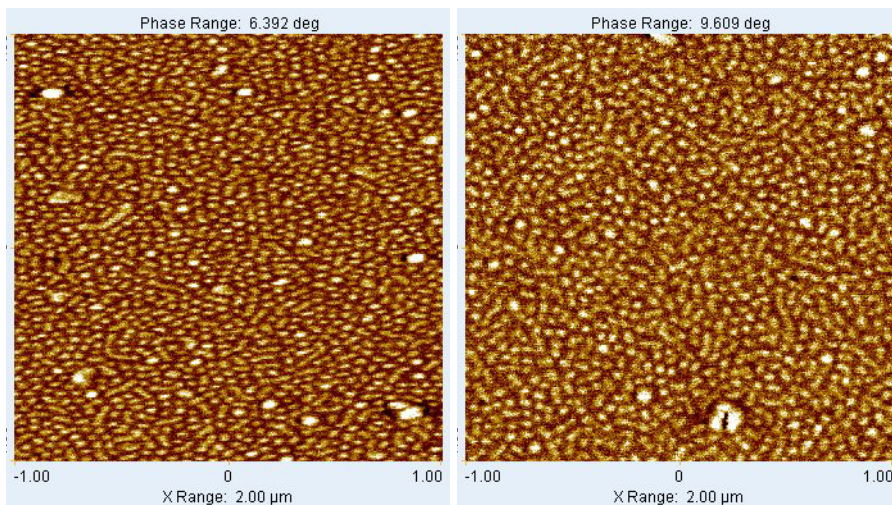


Abbildung 130: AFM-Phasenbilder der Probe PAImM94, Filmdicke 30 nm (links) und 95 nm (rechts).

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

Diblockcopolymere mit einer Vielzahl von funktionellen Gruppen, die statistisch verteilt über den Pentylmethacrylat-Block vorliegen, werden im folgenden betrachtet. Die Probe PcoAlmM83 zeigte im Festkörper entsprechend der Zusammensetzung eine hexagonale Struktur mit Zylinderabständen von 66 nm, die sich auch in den dünnen Filmen mit hoher Ordnung widerspiegelt und unterhalb des Domänenabstandes in eine senkrechte Orientierung gezwungen wird (Abb. 131). Ein dickerer Film wurde nicht erhalten.

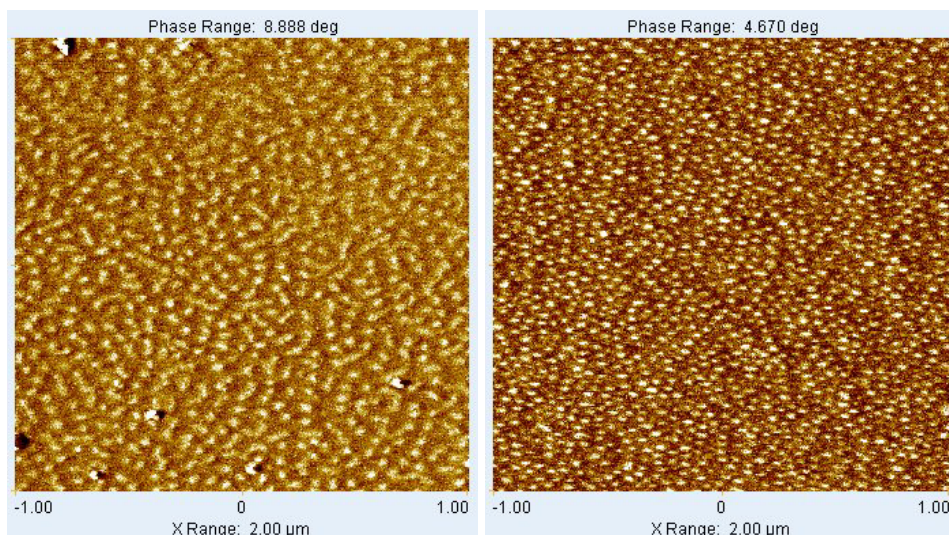


Abbildung 131: AFM-Phasenbilder der Probe PcoAlmM83, Filmdicke 10 nm (links) und 50 nm (rechts).

Dieselbe Probe zeigte nach Umsetzung der Allyl- in Hydroxypropylmethacrylateinheiten im Festkörper eine lamellare Morphologie. Im dünnen Film kann diese nicht reproduziert werden, stattdessen bilden sich wiederum stehende Zylinderstrukturen (Abb. 132), die dem allylfunktionalisierten Fall gegenüber vergrößert sind.

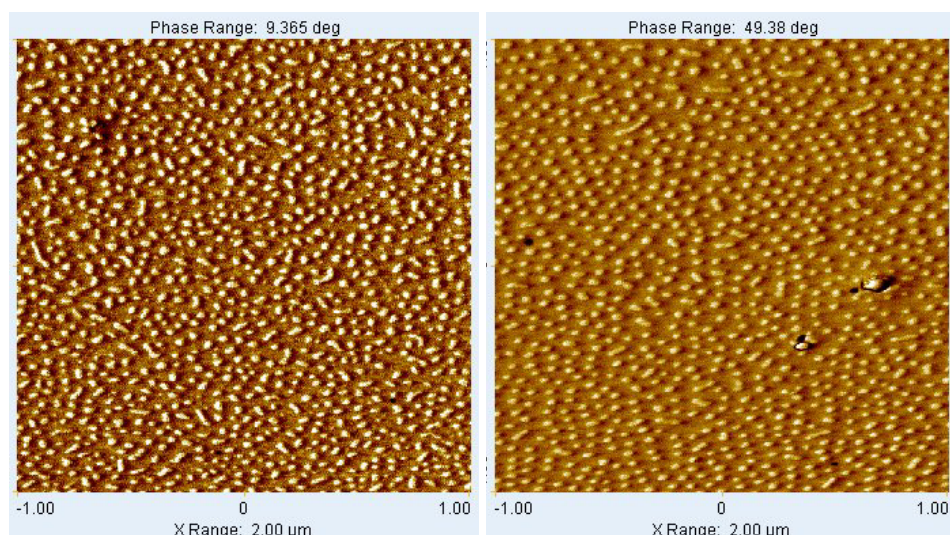


Abbildung 132: AFM-Phasenbilder der Probe PcoHpmM83-2, Filmdicke 11 nm (links) und 90 nm (rechts).

Diblockcopolymere, in denen die funktionellen Gruppen statistisch über den PMMA-Block verteilt vorliegen, bilden prinzipiell ganz ähnliche Strukturen aus. Im Fall eines sehr dünnen Films von PMcoAlm98, in dem sich Inseln von Substanz von wahrscheinlich unbedeckten Bereichen des Substrates abgrenzen lassen (Abb. 133, links), kann

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

nochmals der Einfluss der Filmdicke beobachtet werden. Im Bereich des Inselrandes, wo die Schichtdicke gering ist, treten kurze stehende Zylinder auf, weiter zur Mitte kippen diese zu liegenden Zylindern. In einem dickeren Film (Abb. 132, rechts) werden ausschließlich liegende Zylinder beobachtet.

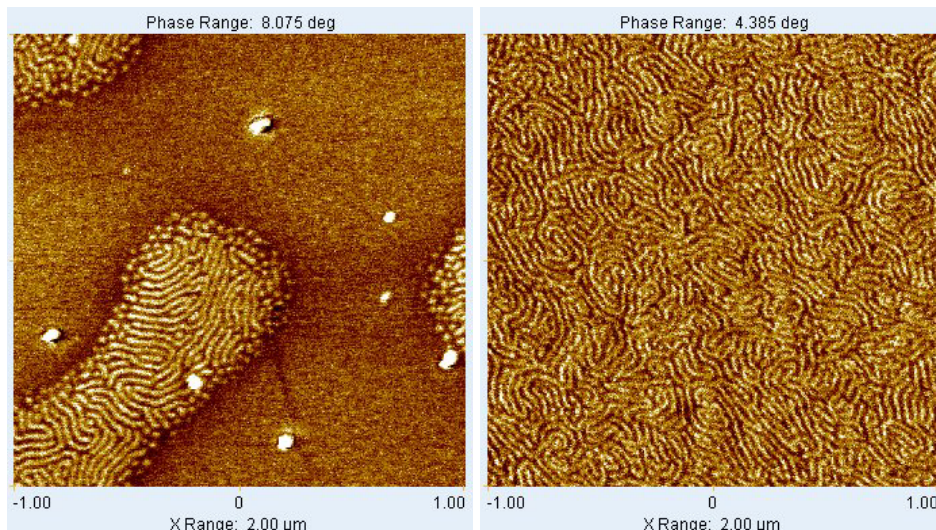


Abbildung 133: AFM-Phasenbilder der Probe PMcoAlm98, Filmdicke 13 nm (links) und 43 nm (rechts).

Auch nach Umsetzung der Alkylmethacrylat-Segmente von PMcoAlm98 zu Hydroxypropylmethacrylat-Einheiten bleibt diese Struktur erhalten. Ein Film dieser Probe, deren Bulkdomänenabstand noch nicht bekannt ist, ist in Abb. 134 dargestellt. In dicken Filmbereichen orientieren sich die ausgebildeten Zylinderstrukturen parallel zur Oberfläche, in dünneren treten kurze stehende Zylinder auf. Anhand des in Abb. 135 dargestellten Filmes der im Bulk noch nicht charakterisierten Probe PMcoAlm90 wird deutlich, dass bei gleichmäßiger und geringer Schichtdicke lateral entmischte Oberflächen mit hohem Ordnungsgrad erzeugt werden können. Für zu dünne Filme (hier 16 nm) wird offenbar keine Strukturierung erhalten.

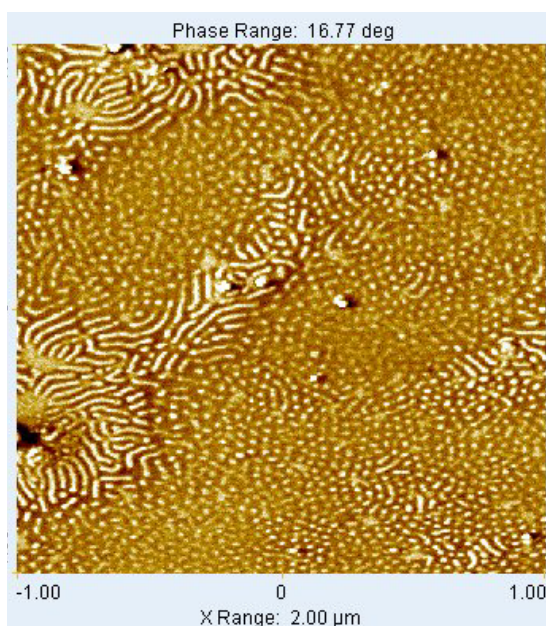


Abbildung 134: AFM-Phasenbilder der Probe PMcoHpm98-2, Filmdicke 72 nm.

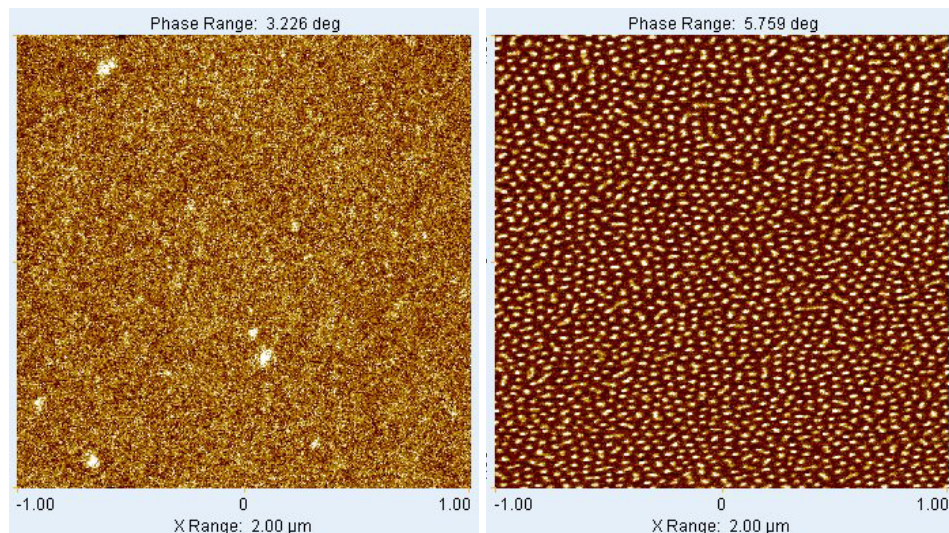


Abbildung 135: AFM-Phasenbilder der Probe *PMcoAlm90*, Filmdicke 16 nm (links) und 35 nm (rechts).

Blockcopolymere mit Poly(ethylenoxid)block

Blockcopolymere mit einem endständigen PEO-Block wurden im Bulk bisher nur sehr unzureichend charakterisiert. Für die dargestellten PEO-PMMA-Diblockcopolymere konnte im Festkörper mittels SAXS keine Mikrophasenseparation beobachtet werden. Dies entspricht bei geringem χ -Parameter von 0,032 der Erwartungshaltung für geringe Polymerisationsgrade und kann auch in dünnen Filmen reproduziert werden, wie in Abb. 136 deutlich wird. Die dunklen Strukturen im rechten Bild der Abb. 136 werden entsprechend des hier nicht dargestellten AFM-Höhenbildes als Löcher verstanden.

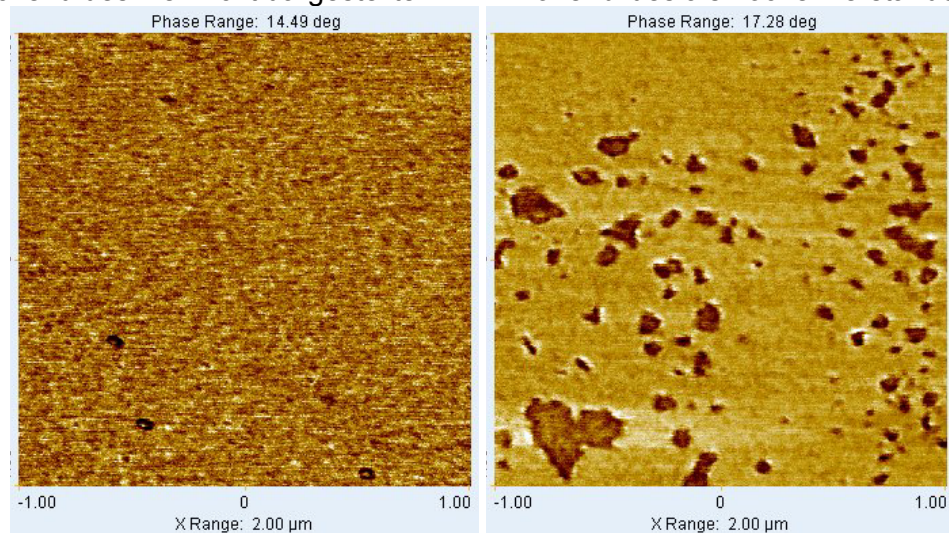


Abbildung 136: AFM-Phasenbilder der Probe *EM_r13-5h-u3*, Filmdicke 10 nm (links) und 22 nm (rechts).

Nach Verlängerung der Diblockcopolymerkette um einen relativ langen Block PPMA durch radikalisch kontrollierte Polymerisation wird zwar Phasenseparation beobachtet, derzeit kann über Morphologie und Domänendimension jedoch noch keine Aussage gemacht werden. Im dünnen Film zeigt sich, wie in Abb. 137 dargestellt, dass die gewählte Zusammensetzung von 6 mol% PEO, 17 mol% PMMA und 77 mol% PPMA sich in hexagonalen Strukturen hoher Ordnung senkrecht zur Oberfläche ausrichtet. 150 nm Filmdicke, wie im Falle des im rechten Bild der Abb. 137 dargestellten Filmes, reichen

offenbar für die erhaltene Molmasse von über 500000 g/mol nicht aus, um die Strukturen in eine liegende Orientierung übergehen zu lassen.

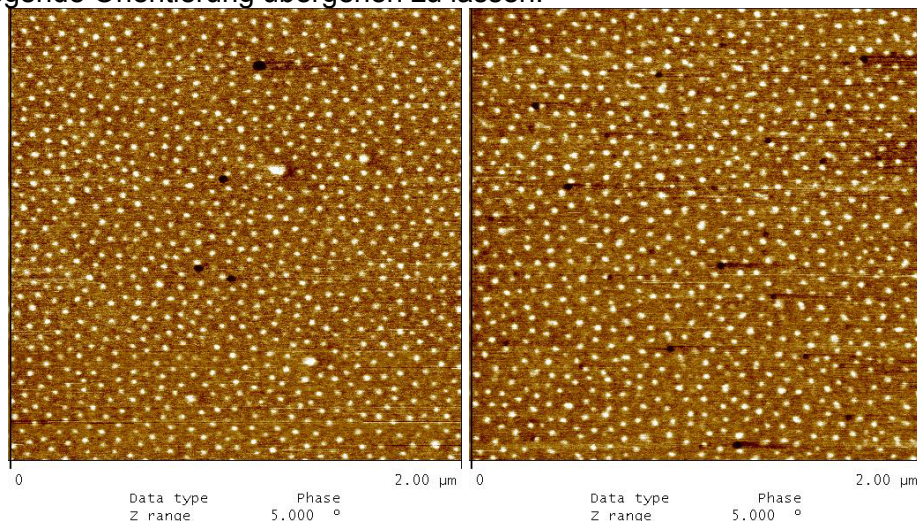


Abbildung 137: AFM-Phasenbilder der Probe EMP_R01-17h-u2, Filmdicke 80 nm (links) und 150 nm (rechts).

Zusammenfassende Bemerkungen zur Filmmorphologie in Alkylmethacrylat-Blockcopolymeren

Beide Methoden, von denen bis zu dieser Stelle zur Charakterisierung der Filme Gebrauch gemacht wurde, erfassen die Oberfläche der Filme. Dies wiederum bedarf einer genaueren Definition. Eine AFM-Spitze dringt je nach angewandter Methode auch im tapping-Modus relativ tief in das Innere des Films vor und wird durch Wechselwirkung mit unteren Schichten in ihrem Schwingverhalten beeinflusst. Bei GISAXS-Experimenten wird der Film vollständig durchstrahlt. Eine Möglichkeit, tatsächlich nur die obersten Nanometer des Filmes zu erfassen, bietet die Röntgenphotoelektronenspektroskopie, XPS, mit Hilfe derer für einige Proben ermittelt werden kann, dass etwa die obersten 8 nm des Filmes unabhängig von der Zusammensetzung oder der Filmdicke beinahe vollständig aus PPMA bestehen. Beispielhaft kann dies anhand der Probe PM03, dem in Abb. 139 dargestellten Übersichtsspektrum und dem aus dem C1s-Spektrum, vgl. Abb. 140, berechneten Sauerstoff/Kohlenstoffverhältnis von $[O]:[C] = 0,227$ entsprechend einer molaren Zusammensetzung von PPMA/PMMA = 96/4 bestimmt werden. Somit ist anzunehmen, dass die hydrophoben und gleichzeitig vergleichsweise gut beweglichen PPMA-Blöcke entsprechend ihrer geringen Oberflächenenergie in den untersuchten Systemen an die unmittelbare Oberfläche wandern. Dies ist schematisch in Abb. 138 gezeigt. Kurzfristig besteht die Möglichkeit, das Verhalten des Polymers gegen den Gasraum zu verändern [10], indem z. B. eine Lagerung in Lösungsmitteldämpfen erfolgt. Es ist aber nicht anzunehmen, dass die erzwungene Umorientierung bei erneutem Kontakt zu Luft beständig ist, solange die PPMA-Phase (die sich bei Raumtemperatur oberhalb des Glasüberganges befindet) mit der Umgebungsluft die energieärmste Oberfläche ausbildet.



Abbildung 138: Schematische Darstellung eines dünnen Filmes mit Strukturierung senkrecht zur Filmebene und vollständige Bedeckung der Struktur mit PPMA.

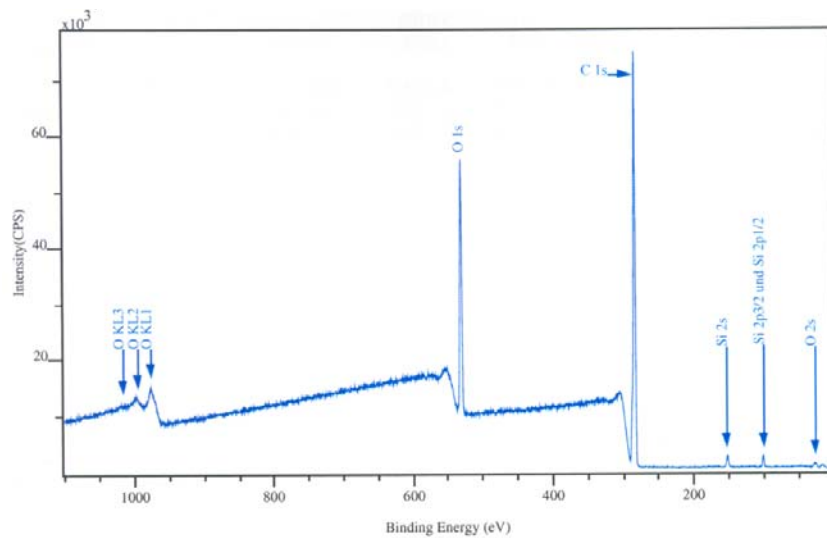


Abbildung 139: XPS-Übersichtsspektrum der Probe PM03.

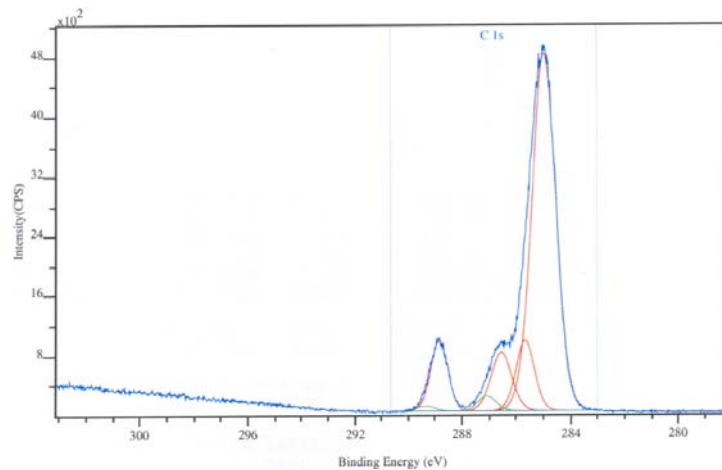


Abbildung 140: C1s-Spektrum der Probe PM03.

3.4 Dielektrisches Relaxationsverhalten und Dynamik der Blockcopolymere

Die Untersuchung dielektrischer Parameter kann dem Verständnis des dynamischen Relaxationsverhaltens eines Systems dienen. Aus der Bewegung einzelner Dipole in einer Polymerkette lassen sich Rückschlüsse in Bezug auf die Beweglichkeit der Komponenten ziehen. Die kovalente Bindung zwischen den Kettenenden zweier nicht verträglicher Polymere kann die Beweglichkeit beider Ketten sehr einschränken, die dielektrische Relaxationsspektroskopie und die Analyse von thermischen Depolarisationsströmen in Diblockcopolymeren sollen diesen Einfluss zeigen.

Zunächst betrachten wir die Homopolymere PPMA und PMMA und deren Verhalten bei Polarisation oberhalb des Glasüberganges, Einfrieren der Dipolmomente in orientiertem Zustand und anschließender Relaxation bei langsamem Aufheizen. In Abb. 141 sind die gemessenen Depolarisationsströme wiedergegeben. Für die PMMA-Probe werden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ die ersten lokalen Bewegungen von Dipolen erfasst (β -Relaxation), bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann der dynamische Glasübergang (α -Relaxation) beobachtet werden. Oberhalb der α -

Relaxation wird zunächst ein weiterer Anstieg des Depolarisationsstromes ermittelt, der kurz nach Überschreiten der Polarisierungstemperatur von 130 °C drastisch abfällt. Hierbei handelt es sich vermutlich nicht um einen Relaxationspeak, sondern um den sog. Maxwell-Wagner-Sillars-Effekt, der durch Blockierung des Ladungstransportes an Grenzflächen im Inneren des Systems auftreten kann. Die PPMA-Probe zeigt neben der gegenüber der PMMA-Probe erwartungsgemäß deutlich zu niedrigeren Temperaturen verschobenen α -Relaxation bei etwa -5 °C eine nur geringfügig zu tieferen Temperaturen verschobene β -Relaxation bei -40 °C und lokale Bewegung der γ -Relaxation bei etwa -130 °C.

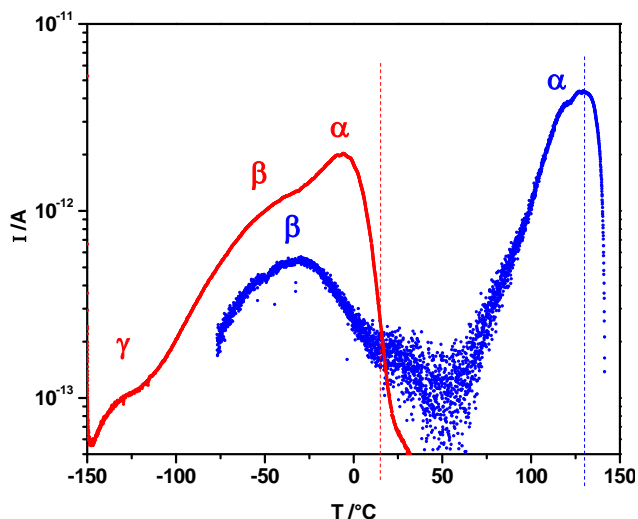
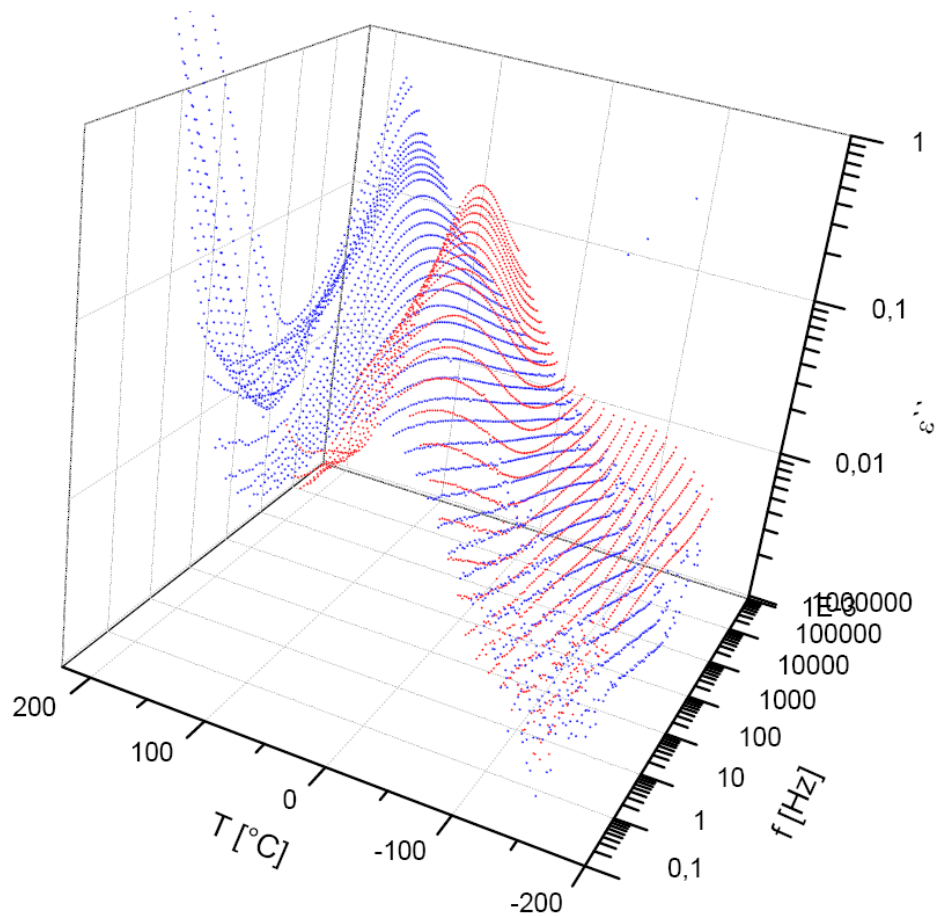


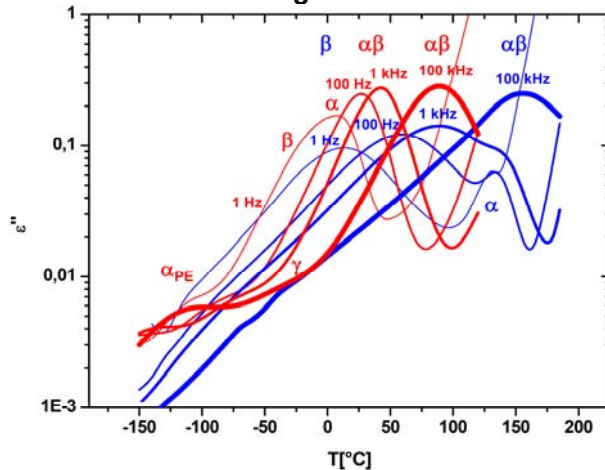
Abbildung 141: Depolarisationsströme der Homopolymerproben **PPMA** (PM01-A) und **PMMA** (M09) mit Markierungen bei den Polarisierungstemperaturen von 15 bzw. 130 °C.

Auch mittels DRS werden an dieser Stelle zunächst die Homopolymere betrachtet. In Abb. 142 ist der Imaginärteil der ermittelten dielektrischen Funktion in räumlicher Form als Funktion von Frequenz und Temperatur dargestellt. Die Messungen erfolgten isotherm, die Messwerte lassen sich aber auch isochronal darstellen, wie in Abb. 142 geschehen. Für die PMMA-Probe wird ab etwa 0 °C bei ca. 1 Hz eine β -Relaxation detektiert, welche sich mit steigender Frequenz zu höheren Temperaturen verschiebt. Die α -Relaxation ist bereits bei geringen Frequenzen von 1 Hz als Stufe in dem durch Leitfähigkeit der Probe verursachten Anstieg der Isochronalen bei hohen Temperaturen zu beobachten, während in der isothermen Darstellung der α -Prozess nur als Schulter im dominierenden β -Prozess erahnt (bzw. durch Fitten nach Havriliak-Negami ermittelt) werden kann. Bei hohen Frequenzen und hohen Temperaturen laufen α - und β -Relaxationen beinahe zusammen („Merging“), d. h. die Bewegungen erfolgen auf derselben Zeitskala und sind als ein breiter Peak messbar, bevor sie bei ca. 150 °C und 100 kHz das Beobachtungsfenster verlassen.

Die PPMA-Probe zeigt bereits bei tiefen Temperaturen neben der lokalen γ -Relaxation die als Polyethylen-ähnlich zu betrachtende Bewegung der Pentylseitenketten (α_{PE} -Relaxation), welche im Rahmen dieser Arbeit bisher weder durch thermische Untersuchung mittels DSC noch durch Weitwinkelröntgenstreuexperimente sichtbar gemacht werden konnte. Eine β -Relaxation kann bei niedrigen Frequenzen als Schulter der α -Relaxation in der 1-Hz-Isochronalen bei etwa -30 °C oder in der isothermen Darstellung bis 0 °C bei niedrigen Frequenzen ausgemacht werden, dann erfolgt bereits das Zusammenlaufen oder Merging von α - und β -Prozess. Die Bewegungen erfolgen nun nicht mehr unabhängig voneinander sondern kooperativ, deshalb wird ein einziges Signal für die $\alpha\beta$ -Relaxation detektiert.



Isochrone Darstellung:



Isotherme Darstellung:

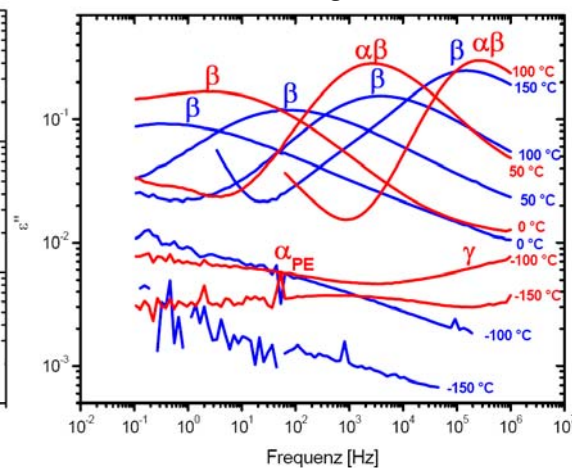


Abbildung 142: Imaginärteil ε'' der komplexen dielektrischen Funktion der Homopolymere **PPMA** und **PMMA** als Funktion von Temperatur und Frequenz (oben) und als zweidimensionale Blickhilfe je vier Isochronale bei 100 kHz, 1 kHz, 100 Hz und 1 Hz (unten links) und relevante Isothermen bei -150, -100, 0, 50, 100 und 150 °C (unten rechts).

Wesentlich übersichtlicher sind die beschreibenden Ergebnisse in einem Arrhenius-Diagramm darstellbar, in welchem der Vergleich mit Literaturdaten die Messergebnisse verifiziert [180]. Dieses ist in Abb. 143 dargestellt.

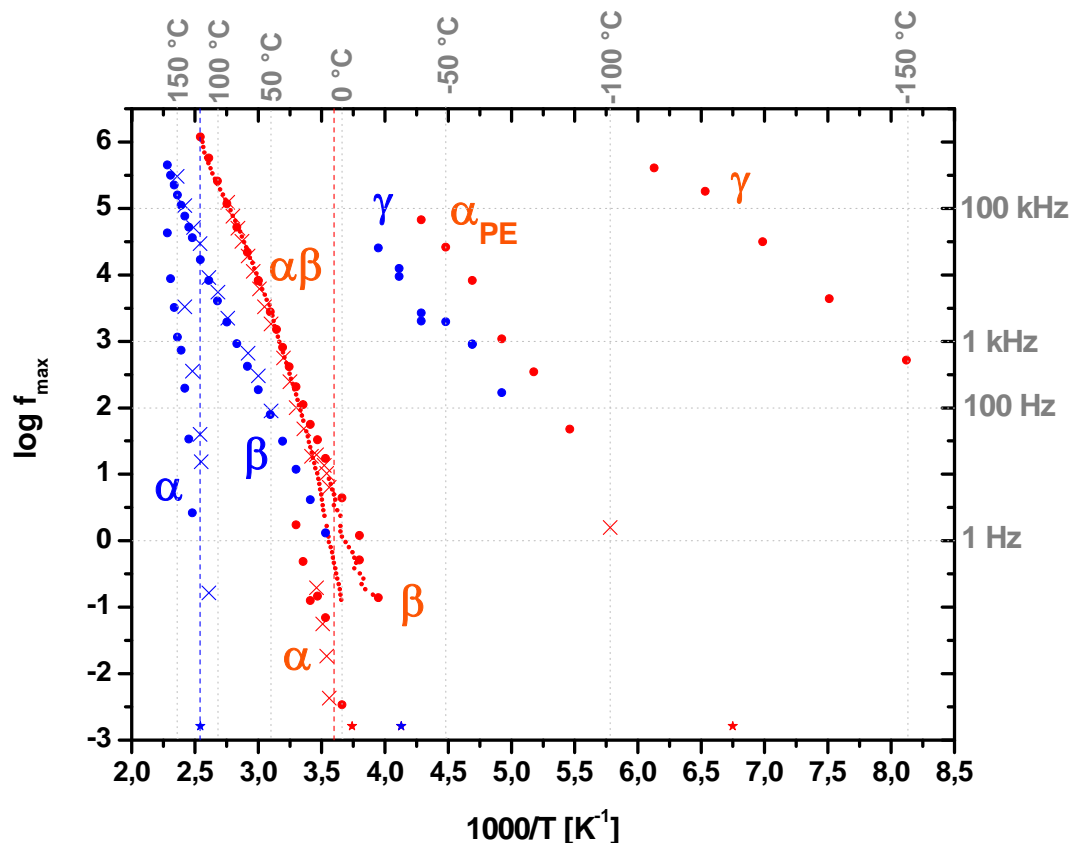


Abbildung 143: Arrhenius-Diagramm der ermittelten Relaxationen für die Homopolymerproben **PMMA** und **PPMA** (kleine Punkte aus isochronalen, große aus isothermen Kurven) und der Vergleich mit Literaturdaten (Kreuze) [180]. DSC-Glasübergangstemperaturen sind durch gestrichelte Linien, durch TSDC ermittelte Relaxationen durch Sterne markiert. Die in Abb. 142 dargestellten Isochronalen und Isothermen wurden gekennzeichnet.

Die Diblockcopolymere wurden zur Untersuchung des dielektrischen Relaxationsverhaltens entsprechend der im Bulk nachgewiesenen Morphologien hier in drei Zusammensetzungsgruppen unterteilt, symmetrische Lamellen der ungefähren Zusammensetzung 40/60, hexagonale Zylinder einer Zusammensetzung von rund 70/30 und schließlich die Zusammensetzung von näherungsweise 80/20, welche in Abhängigkeit von der Molmasse lamellare oder zylindrische Morphologien zeigt. Für jeden dieser Bereiche wurden eine hoch- und eine niedermolekulare Probe untersucht. Die Proben sind in Tab. 19 zusammengefasst. Zu Verständnisszwecken werden die Homopolymere PPMA und PMMA in die Diskussion einbezogen.

Tabelle 19: Proben zur Untersuchung der dielektrischen Relaxationen

Probe	Zusammensetzung PMA/MMA [mol/mol]	M_n [g/mol]	Morphologie (nach SAXS)
M09	0 / 100	22000	
PM46	39 / 61	30000	LAM d = 30 nm
PM64	46 / 54	250000	1 Refl. 67 nm
PM59	67 / 33	26000	CYL a = 26 nm
PM70	70 / 30	184000	CYL a = 59 nm
PM60	75 / 25	16000	1 Refl. 12 nm
PM69	81 / 19	407000	CYL a = 78 nm
PM01-A	100 / 0	97000	

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

Die Untersuchung der Diblockcopolymeren mittels TSDC gestaltet sich für die Proben geringer Molmassen schwierig, da diese bei hohen Temperaturen einen starken Anstieg der Leitfähigkeiten zeigen. β -Relaxationen bleiben hiervon unbeeinflusst, fallen aber für beide Methacrylate in den gleichen Temperaturbereich von etwa $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Kurven sind in Abb. 144 wiedergegeben. Die α -Relaxation des PPMA-Blockes verliert mit sinkendem PPMA-Gehalt der Probe an Intensität. Die Werte von 15, 5 und $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ korrelieren jedoch nicht mit den Ergebnissen der DSC-Messung, in der 11, 16 und $13\text{ }^{\circ}\text{C}$ für den Glasübergang der PPMA-reichen Phase ermittelt wurde.

Die α -Relaxationen der PMMA-Blöcke können mit Werten von $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ für die PPMA-reichen Zusammensetzungen und $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ für die 40/60er Probe ermittelt werden, was ebenfalls nicht mit den mittels DSC ermittelten Glasübergangstemperaturen von 80, 114 und $118\text{ }^{\circ}\text{C}$ korreliert. Die DSC- und TSDC-Experimente sind bei verschiedenen Heizraten von 10 bzw. 3 K/min durchgeführt worden und ein Vergleich aus diesem Grund schwierig.

In den Proben höheren Polymerisationsgrades spielen Leitfähigkeiten keine Rolle, allerdings treten hier Stromflüsse in Zusammenhang mit Grenzflächeneffekten (Maxwell-Wagner-Sillars) auf, die noch nicht vollständig verstanden werden. Die β -Relaxationen sind von den β -Relaxationen der kurzkettigen Proben nicht zu unterscheiden, was insofern den Erwartungen entspricht, als dass lokale Bewegungen von Seitengruppen nicht durch die Länge der Hauptkette beeinflusst werden sollten.

Die α -Relaxationen der PPMA-Blöcke werden, wie aus Abb. 144 hervorgeht, bei etwa $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ für die 40/60er und die 80/20er Zusammensetzung und bei etwa $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ für die 70/30er Zusammensetzung detektiert.

Die α -Relaxation der PMMA-Blöcke weist für die Probe mit dem geringsten PMMA-Gehalt interessanterweise die höchste Intensität und gleichzeitig den niedrigsten Wert mit $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf, während die 70/30er und die 40/60er Probe mit $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ etwas langsamer relaxieren. Mittels DSC wurde für erstere Probe eine Glasübergangstemperatur von $59\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestimmt, aus der ein recht hoher Anteil von gelöstem PPMA in der Phase berechnet wurde. Für die beiden anderen Proben konnte mittels DSC allerdings keine signifikante Erniedrigung des oberen Glasübergangs festgestellt werden. In Tab. 20 sind die Ergebnisse der TSDC-Messung noch einmal den Ergebnissen der DSC-Analyse gegenübergestellt.

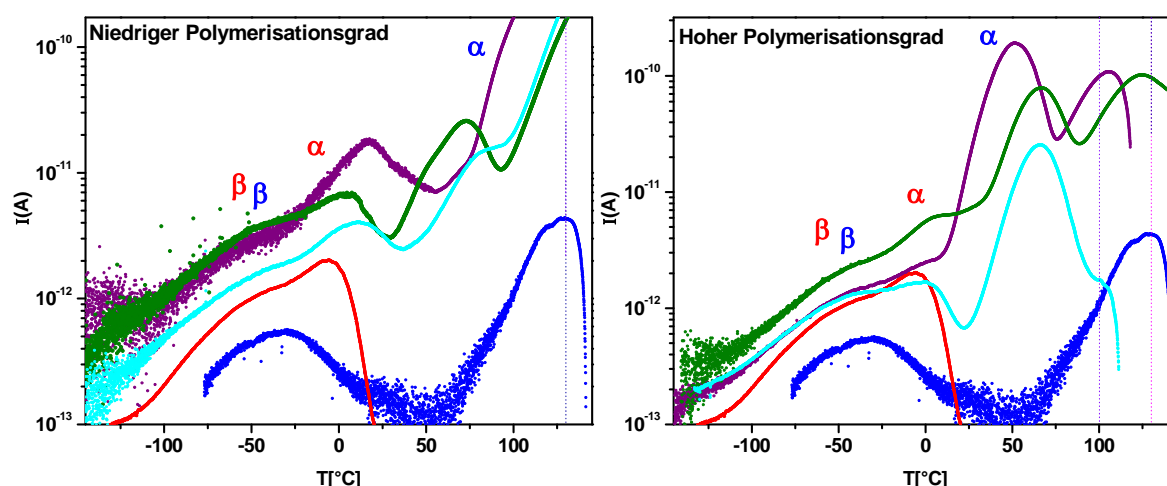


Abbildung 144: TSDC-Kurven ausgewählter Diblockcopolymerer nahe den Zusammensetzungen von 80/20, 70/30 und 40/60 mit Polarisationstemperaturen, sowie der Homopolymere PPMA und PMMA.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird darauf verzichtet, sämtliche Messwerte der DRS-Untersuchung abzubilden. Stattdessen sind in Abb. 145 zwei Scharen von Isothermen bei

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

ausgewählten Temperaturen von 50 und 120 °C wiedergegeben, die das dielektrische Verhalten der untersuchten Diblockcopolymere hoher Molmasse gut wiedergeben. Ganz prinzipiell scheinen die Leitfähigkeiten in den Proben geringen Polymerisationsgrades deutlich höher zu sein, daher wird im folgenden auf die Darstellung dieser Ergebnisse verzichtet.

Tabelle 20: Zusammenfassung der Ergebnisse der TSDC-Messungen.

Probe	Zusammen- setzung (mol/mol)	T _g 1 (DSC) [°C]	T _g 2 (DSC) [°C]	α (PPMA) [°C]	α (PMMA) [°C]
M09	0 / 100		100		120
PM46	39 / 61	13	118	10	70
PM64	46 / 54	13	114	0	65
PM59	67 / 33	16	114	5	70
PM70	70 / 30	13	118	10	65
PM60	75 / 25	11	80	15	85
PM69	81 / 19	12	59	0	50
PM01-A	100 / 0	5		-5	

Bei 50 °C befinden sich sowohl das Homopolymer PPMA als auch die PPMA-reiche Phase der Diblockcopolymere oberhalb des mittels DSC ermittelten Glasüberganges, während sich das Homopolymer PMMA und die PMMA-reiche Phase der Diblockcopolymere mit teilweise stark herabgesetztem oberen Glasübergang noch in einem glasartigen Zustand befinden. Die Spektren werden durch die intensiven β - und $\alpha\beta$ -Relaxationen beider Methacrylate dominiert. Im Falle der 80/20er Zusammensetzung setzt schon bei relativ hohen Frequenzen der Anstieg der Leitfähigkeit ein, in der 70/30er und 40/60er Probe ist das nicht der Fall, daher kann im niederen Frequenzbereich die Näherung der α -Relaxation (etwas schneller im Fall der 40/60er Probe) beobachtet werden.

Bei 120 °C sollten alle Komponenten der Systeme die Glasübergangstemperatur bereits überschritten haben und mehr oder weniger gut beweglich vorliegen. Die Intensität des Beitrages der $\alpha\beta$ -Relaxation der PMMA-Ketten an dem Signal, das im wesentlichen durch die $\alpha\beta$ -Relaxation der PPMA-Ketten hervorgerufen wird, ist gering für die Probe mit dem geringsten PMMA-Anteil und nimmt etwas zu bei steigendem PMMA-Anteil. Die Probe mit dem höchsten PMMA-Anteil zeigt auch mit dem Auge deutlich voneinander zu unterscheidende Beiträge der beiden $\alpha\beta$ -Relaxationen.

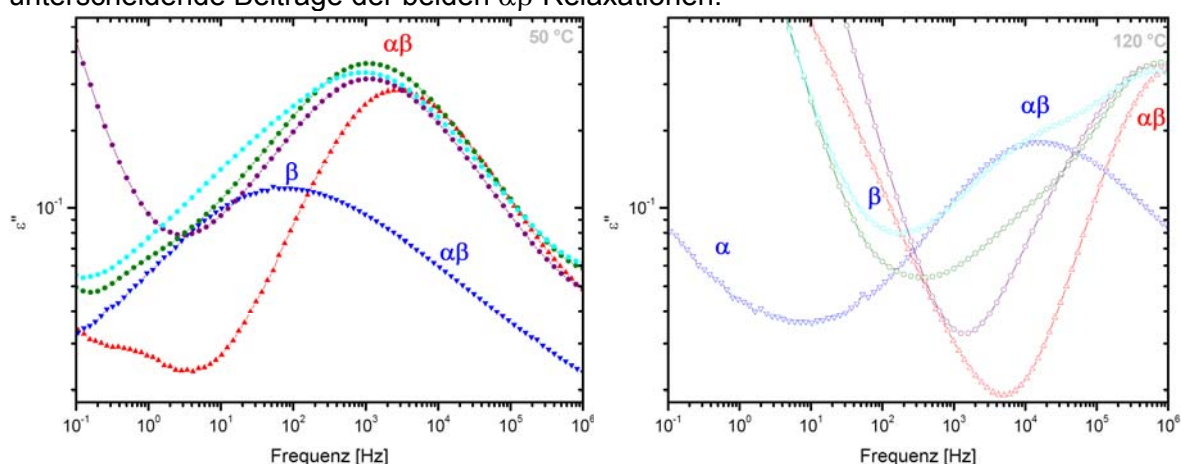


Abbildung 145: Isothermen bei 50 °C (links) und 120 °C (rechts).

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

In der isochronalen Darstellung von ε'' in Abb. 146 ist für geringe Frequenzen von 1 Hz für alle Proben ein starker Anstieg der Leitfähigkeit zu beobachten, deshalb können die PMMA-Relaxationen nicht verfolgt werden. α - und β -Relaxationen der PPMA-Ketten fallen zusammen und sind für alle Proben recht ähnlich. Für mittlere Frequenzen von 1 kHz werden neben den α_{PE} - und γ -Relaxationen der PPMA-Blöcke die $\alpha\beta$ -Relaxation und die α - und β -Relaxation der PMMA-Blöcke detektiert. In Übereinstimmung mit der Zusammensetzung der Diblockcopolymere nehmen die Intensitäten der Beiträge von α - und β -Relaxation der PMMA-Blöcke mit sinkendem PMMA-Gehalt ab, bis in der Probe mit dem geringsten PMMA-Anteil nurmehr ein sehr kleiner Beitrag der β -Relaxation zu dem im wesentlichen durch die $\alpha\beta$ -PPMA-Relaxation dominierten Signal feststellbar ist, bevor es mit steigender Temperatur in dieser Probe erneut zu einem Anstieg der Leitfähigkeit kommt. Für hohe Frequenzen von 100 kHz werden beide $\alpha\beta$ -Prozesse detektiert, wobei die PPMA- $\alpha\beta$ -Relaxation die höhere Intensität aufweist, die PMMA- $\alpha\beta$ -Relaxation jedoch mit steigendem PMMA-Gehalt der Probe ebenfalls an Intensität gewinnt.

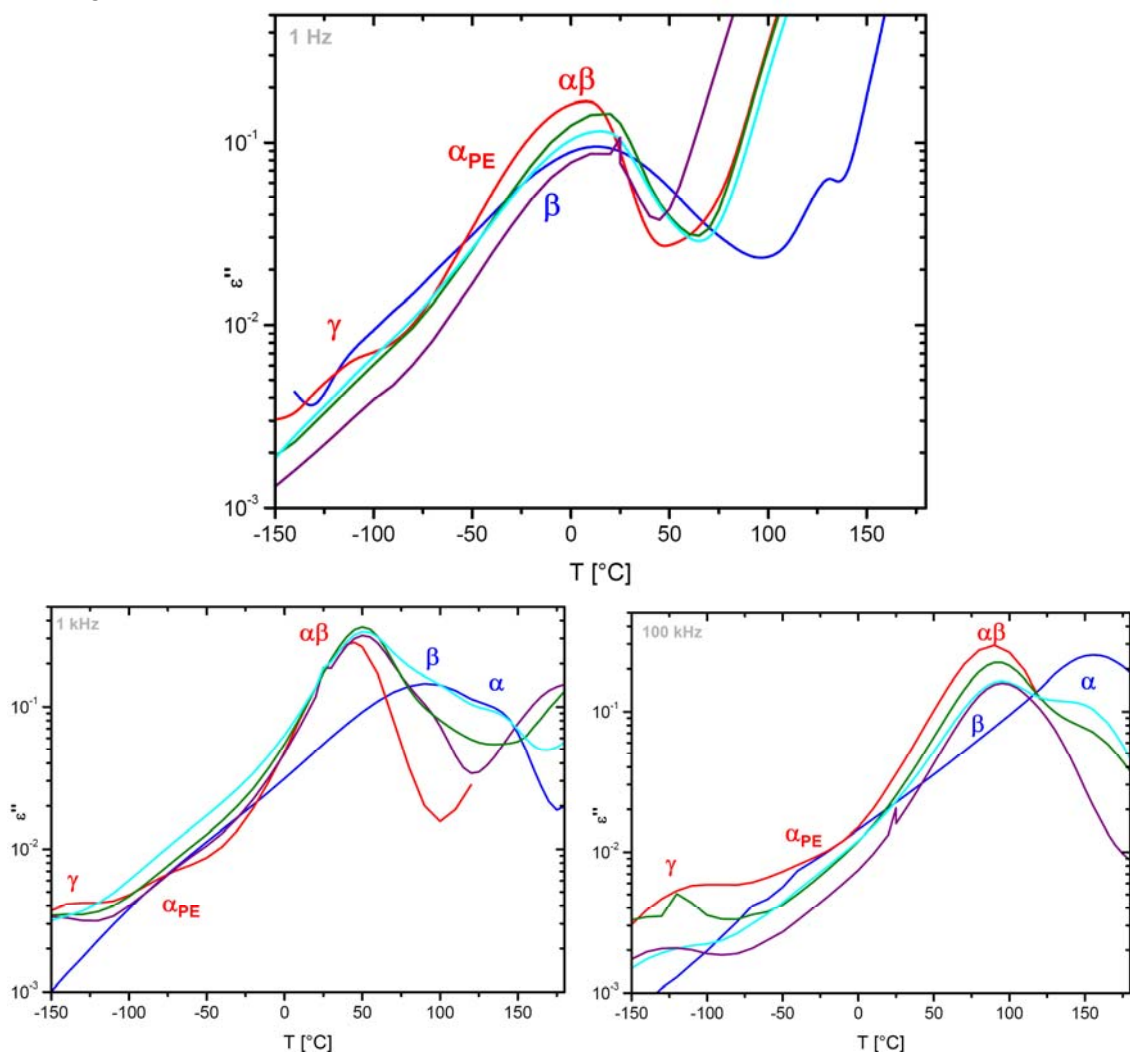


Abbildung 146: Isochronale Darstellung der Messwerte bei 1 Hz (oben), 1 kHz (unten links) und 100 kHz (unten rechts) mit Kennzeichnung der Relaxationen für 1 kHz.

Die ermittelten Relaxationen sind in einer Arrhenius-Darstellung in Abb. 147 zusammengefasst. Die β -Relaxation des PPMA-Blockes der Diblockcopolymere ist durch die Anbindung eines PMMA-Blockes unabhängig von seiner Größe kaum beeinflusst, während die $\alpha\beta$ - und die α -Relaxation für alle Zusammensetzungen bei geringeren Frequenzen/

höheren Temperaturen als im Homopolymer erfolgen. Dies entspricht den Erwartungen für die Bewegungen von einzelnen Segmenten und kooperativen Bewegungen der gesamten Kette. Insbesondere im Fall der 80/20er und der 40/60er Probe wird dies auch durch eine deutlich erhöhte Glasübergangstemperatur widergespiegelt. Im Rahmen der DRS-Signalanalyse sind in Bezug auf die verschiedenen Zusammensetzungen jedoch keine signifikanten Unterschiede feststellbar.

Die α_{PE} -Relaxation, zurückzuführen auf schnelle lokale Bewegungen von Pentylseitenketten, kann nur in der Probe mit dem höchsten PPMA-Gehalt nachgewiesen werden. Vermutlich ist die Intensität dieser Relaxation zu gering, um in den Proben mit geringerem PPMA-Gehalt detektiert werden zu können. Warum diese Relaxation im Vergleich zum Homopolymeren bei deutlich niedrigeren Temperaturen/höheren Frequenzen erfolgt, ist zum derzeitigen Zeitpunkt nicht klar.

Die Beweglichkeit des PMMA-Blockes der Diblockcopolymere ist deutlich verschieden von der Beweglichkeit des Homopolymeren. Eine β -Relaxation wird im Falle der 40/60er Probe mit dem höchsten PMMA-Gehalt ermittelt, die gegenüber dem Homopolymer bei etwas höheren Temperaturen/geringeren Frequenzen erfolgt. Gleichzeitig können in einigen Isochronalen Anzeichen für eine α -Relaxation ausgemacht werden, die allerdings keinen klaren Vogel-Tammann-Fulcher (VTF)-Verlauf zeigen und gegenüber der α -Relaxation des reinen PMMA nur teilweise zu höheren Frequenzen/niedrigeren Temperaturen verschoben sind.

Für die 70/30er Probe wird eine zu höheren Temperaturen/geringeren Frequenzen verschobene β -Relaxation bestimmt, der α -Prozess kann nicht nachgewiesen werden. Nach den Ergebnissen der DSC sollte der dynamische Glasübergang der PMMA-reichen Phase des Blockcopolymers bei höheren Frequenzen/niedrigeren Temperaturen erfolgen als im Homopolymer.

In der 80/20er Probe mit dem geringsten PMMA-Gehalt wird interessanterweise sowohl in den isochronalen als auch in den isothermen Darstellungen eine Relaxation bestimmt, welche deutliches VTF-Verhalten zeigt und somit als α -Relaxation identifiziert wird. Diese ist gegenüber der α -Relaxation des reinen PMMA sehr stark beschleunigt, was mit den Ergebnissen der thermischen Analyse gut korreliert. Eine β -Relaxation kann nicht nachgewiesen werden.

Für das Verständnis des Einflusses von Kettenlänge und Zusammensetzung auf die Beweglichkeit der Blöcke sind weitere Untersuchungen unbedingt notwendig. Die erhaltenen Ergebnisse deuten an, dass die lokalen Bewegungen der β -Prozesse in den Blockcopolymers bei höheren Temperaturen/niedrigeren Frequenzen erfolgen als in den Homopolymeren, während kooperative Bewegungen der α -Prozesse im PPMA-Block bei höheren Temperaturen/niedrigeren Frequenzen und im PMMA-Block bei niedrigeren Temperaturen/höheren Frequenzen erfolgen. Einfacher ausgedrückt bedeutet das, dass die lokalen Bewegungen der β -Prozesse in den Blockcopolymers gegenüber den Homopolymeren eingeschränkt sind, die kooperative Bewegungen der α -Prozesse im gut beweglichen PPMA-Block behindert werden, im glasartigen PMMA-Block dagegen leichter erfolgen.

Inwieweit die Zusammensetzung der Ketten, die Zusammensetzung der mikrophasen-separierten Domänen und die Morphologie der Proben hierbei eine Rolle spielen, kann zum derzeitigen Zeitpunkt nicht geklärt werden.

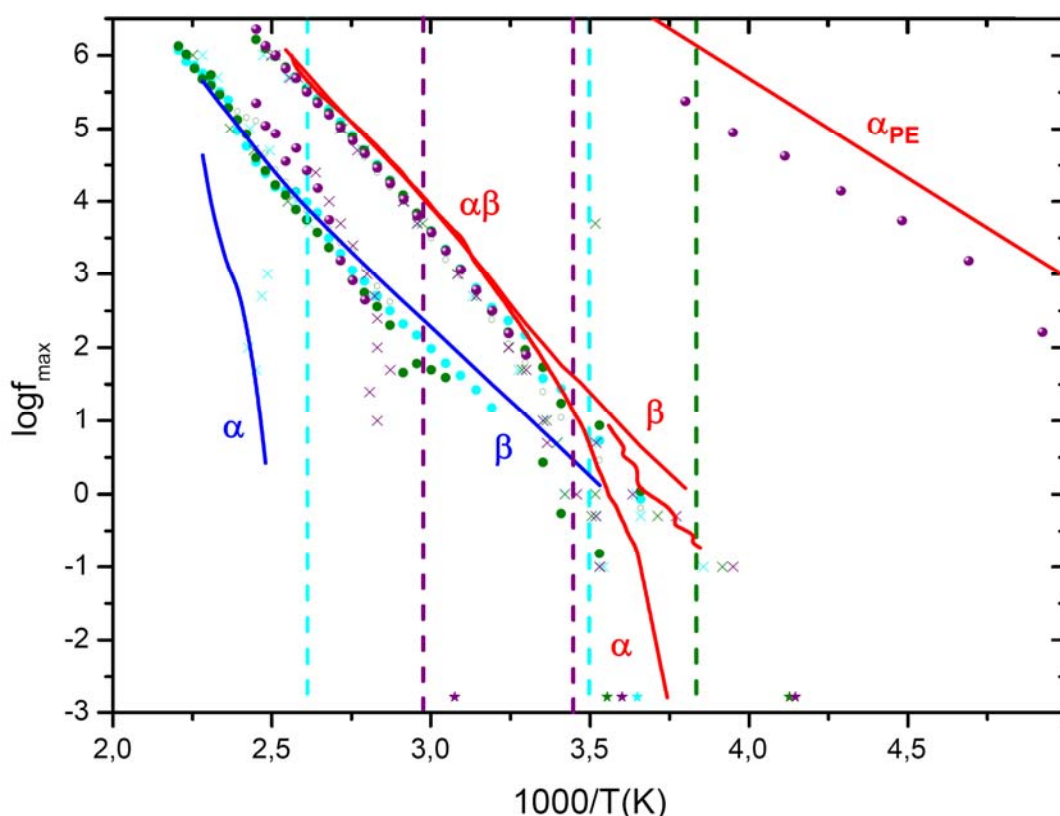


Abbildung 147: Arrhenius-Diagramm der ermittelten Relaxationen für die Homopolymerproben PMMA und PPMA und die hochmolekularen Diblockcopolymerproben PM64, PM69 und PM70. DSC-Glasübergangstemperaturen sind durch gestrichelte Linien, TSDC-Relaxationen durch Sterne markiert.

3.5 Anwendung der synthetisierten Blockcopolymer als Template zur Darstellung geordneter Silica-Strukturen

Im Hinblick auf eine spätere Anwendung von funktionalisierten Diblockcopolymeren wurden im Rahmen einer am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. angefertigten Semesterarbeit [181] zunächst Homopolymere untersucht, in deren Gegenwart die Sol-Gel-Reaktion von Tetraethoxysilan durchgeführt wurde. Am Beispiel dreier PMMA-Proben vergleichbarer Molmasse ohne funktionelle Gruppe, mit einer terminalen und schließlich zweier am Kettenanfang und am Kettenende gebundenen Hydroxylfunktionen konnte gezeigt werden, dass die unter sauren Bedingungen erfolgte Netzbildung durch den Silica-Precursor TEOS unter Einbeziehung der Hydroxylfunktionen des Polymers erfolgt. Die in Abb. 149 dargestellte Erhöhung von Glasübergangstemperaturen erfolgt einerseits in Abhängigkeit vom Silicagehalt, der durch Pyrolyse bestimmt wurde. Erwartungsgemäß verlieren die Ketten mit steigendem Netzwerkgehalt an Beweglichkeit, was sich in einer erhöhten Glasübergangstemperatur zeigt. Zum anderen wird klar die Abhängigkeit der Glasübergangstemperaturerniedrigung von der Zahl der funktionellen Gruppen widerspiegelt, die den Schluss erlaubt, dass nichtfunktionalisierte Ketten durch die anorganische Netzbildung in ihrer Beweglichkeit weniger eingeschränkt werden als funktionalisierte. Dielektrische Untersuchungen hierzu sind in Vorbereitung.

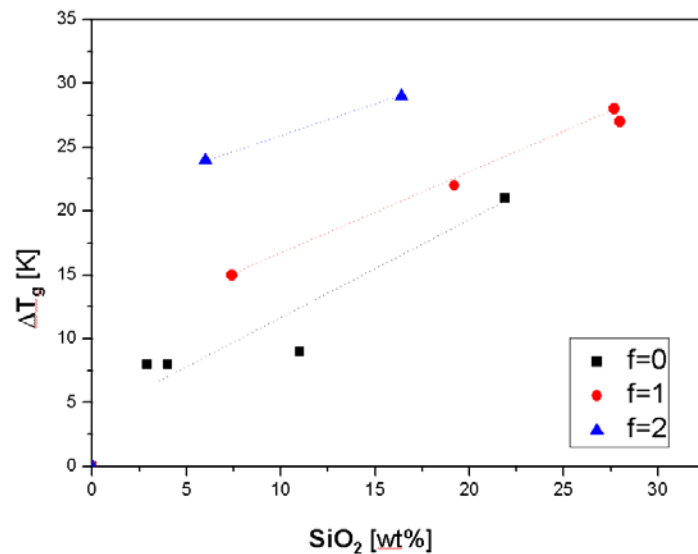


Abbildung 148: Erhöhung der Glasübergangstemperaturen von PMMA in Abhängigkeit von Silicagehalt und Zahl der pro Kette vorhandenen Hydroxylfunktionen.

Untersuchungen des dielektrischen Relaxationsverhaltens von nichtfunktionalisiertem PMMA, diallylfunktionalisiertem PMMA (das in bezug auf die Sol-Gel-Reaktion des TEOS als nicht reaktiv eingeschätzt wird und hier somit nicht als funktionelle Gruppe betrachtet wird) und di(triethoxysilyl)funktionalisiertem PMMA, die in Abb. 150 für die Frequenz von 1000 Hz dargestellt sind, zeigen ebenfalls, dass die α -Relaxation in funktionalisierten Polymeren nach Silicabildung tendenziell langsamer erfolgt, d.h. die Beweglichkeit wird eingeschränkt.

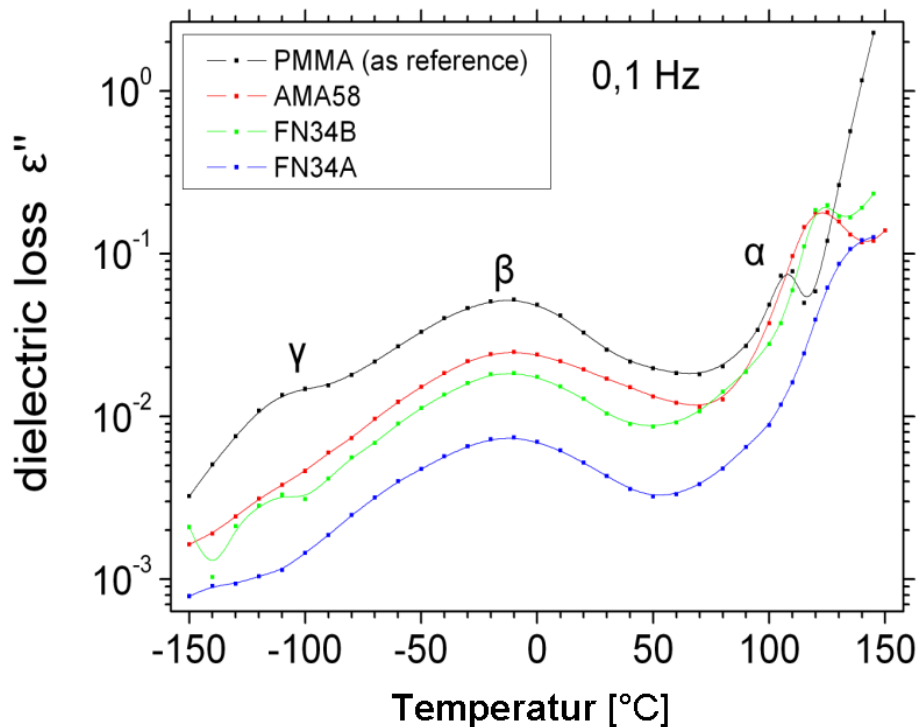


Abbildung 149: Imaginärteil der dielektrischen Funktion ϵ'' für ein Referenz-PMMA (7N), AMA58 Diallyl-PMMA, FN34B Di(triethoxysilyl)-PMMA ohne TEOS-Zugabe und FN34A Di(triethoxysilyl)-PMMA mit 30 % TEOS.

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

In einer im Rahmen des europäischen Projektes durchgeführten Dissertation [182] wurden einige der synthetisierten Diblockcopolymerproben PPMA-b-PMMA und PEO-b-PMMA ausgewählt und diese in bezug auf ihr Verhalten als Templat für Silica-Sol-Gel-Reaktionen eingeschätzt.

Dazu wurden einige Silica-Precursoren mit unterschiedlichen Polaritäten, Tetramethoxysilan (TMOS), Tetraethoxysilan (TEOS) und Octadecyltriethoxysilan (OTEOS) ausgewählt und diese durch verschiedene Methoden in den Polymerfilm eingebracht. Zum einen erfolgte die direkte Zugabe von Precursor und der erforderlichen Menge Salzsäure und Wasser direkt zu einer verdünnten Lösung des Polymers in THF unmittelbar vor der Filmerzeugung durch Dipcoating. Zweitens wurde der bereits erzeugte Film zunächst den Dämpfen des Precursors und dann feuchter Atmosphäre ausgesetzt (Dampfbehandlung) und schließlich erfolgte die Lagerung der Filme in den flüssigen Alkoxysilanen gefolgt von einem Säurebad (Tauchbehandlung). Alle drei Methoden erforderten zur Erzeugung anorganischer Silica-Strukturen einen anschließenden Temperungsprozess bei etwa 100 °C.

Die Dampfbehandlung führte bei den untersuchten Proben nur in wenigen Fällen, vorrangig für das besonders hydrophobe OTEOS, zum Erfolg. Für die Tauchbehandlung wird bei langer Lagerung ein Ablösen des Filmes vom Substrat beobachtet. Die einfachste Methode zur Erzeugung geordneter Silica-Strukturen scheint demnach die direkte Zugabe von Precursor und weiteren erforderlichen Reagenzien zu der Polymerlösung, das Dipcoaten der Lösung und die Erzeugung geordneter Silica-Strukturen innerhalb des durch Mikrophasenseparation geordneten Films in einem Temperprozess. Im folgenden werden zunächst die Ergebnisse, die über diese Methode mit dem Precursor TEOS erhalten wurden, zusammengefasst.

In Abb. 150 sind AFM-Aufnahmen von einigen Filmen dargestellt, die das nichtfunktionalisierte Diblockcopolymer PM03 mit zylindrischer Bulkmorphologie und verschiedenen Silicagehalten zeigen. Bei direkter Zugabe des Precursors zur Dipcoating-Lösung und anschließendem Tempern bei 100 °C erfolgt die Anreicherung von TEOS und seinen Kondensationsprodukten an der Phasengrenze zu PMMA bzw. in der PMMA-Phase schon für nichtfunktionalisierte Blockcopolymere. Erst bei sehr hohem Silicagehalt (ca. 20 % bei 65 % TEOS-Zugabe) kann keine Abbildung der Blockcopolymermorphologie erfolgen. Über die untersuchten Filmdicken liegen keine Informationen vor, so dass die Orientierung der in Abb. 150 a) und b) abgebildeten Silica-Zylinder nicht beurteilt werden kann.

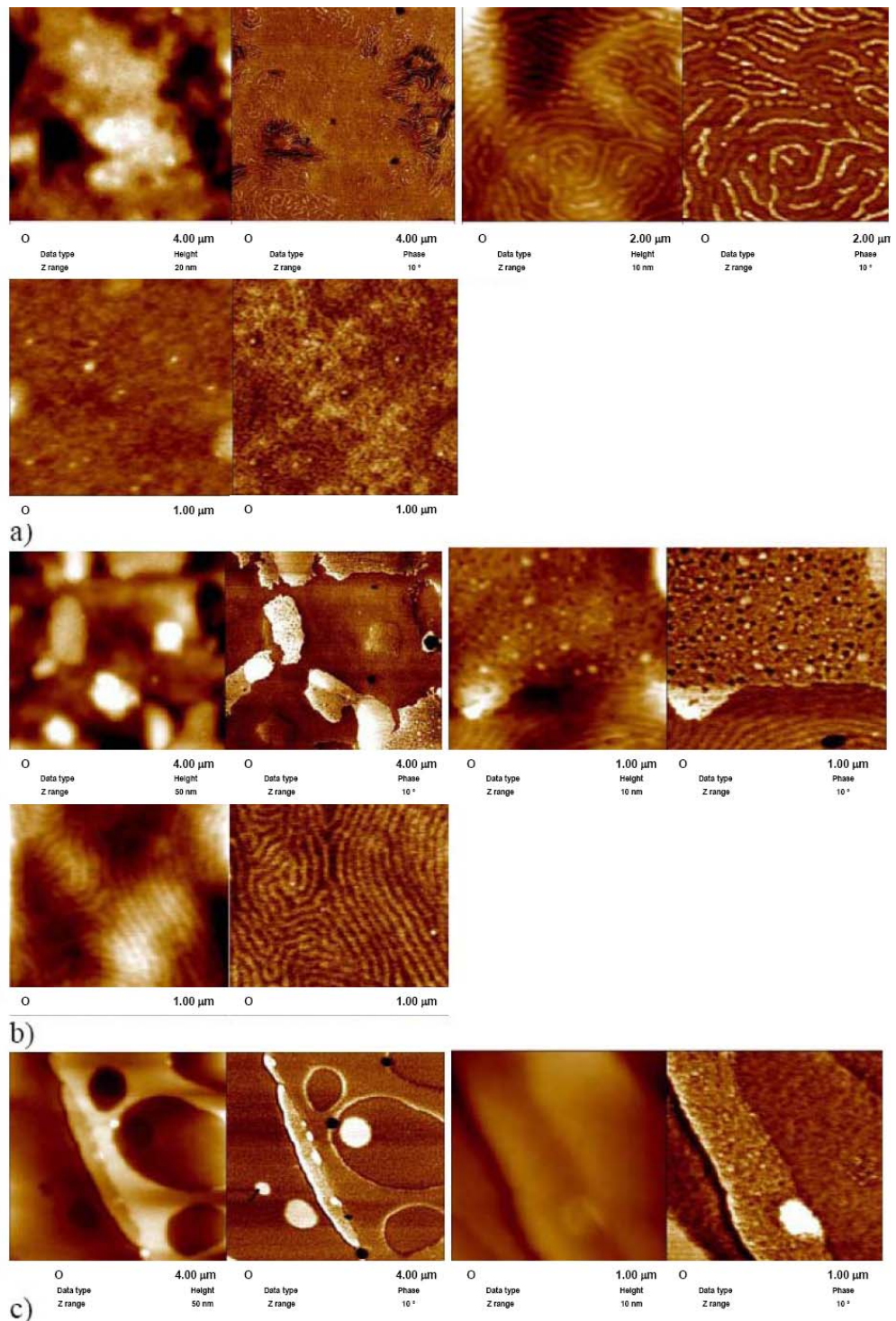


Abbildung 150: AFM-Höhen- und Phasenbilder von dünnen Filmen der unfunktionalisierten PPMA-PMMA-Diblockcopolymerprobe PM03 mit unterschiedlichen Silicagehalten, die aus der Zugabe von a) 10 wt%, b) 20 wt% und c) 65 wt% TEOS stammen.

Für den Fall der beschriebenen Dampfbehandlung mit OTEOS wird für dieselbe Probe PM03 ein Zusammenhang zwischen der Lagerungszeit in feuchter Atmosphäre und dem resultierenden Zylinderdurchmesser abgeleitet, der in Abb. 151 recht eindrucksvoll deutlich wird. Erwartungsgemäß bildet sich mehr Silica in der PMMA-Phase, wenn dem aus der Dampfphase eindiffundierten Silica-Precursor mehr Wasser zur Kondensation zur

Verfügung gestellt wird. Interessant daran ist vor allem, dass die Zunahme des Zylinderdurchmessers durch das Umklappen der Zylinderorientierung verfolgt werden kann.

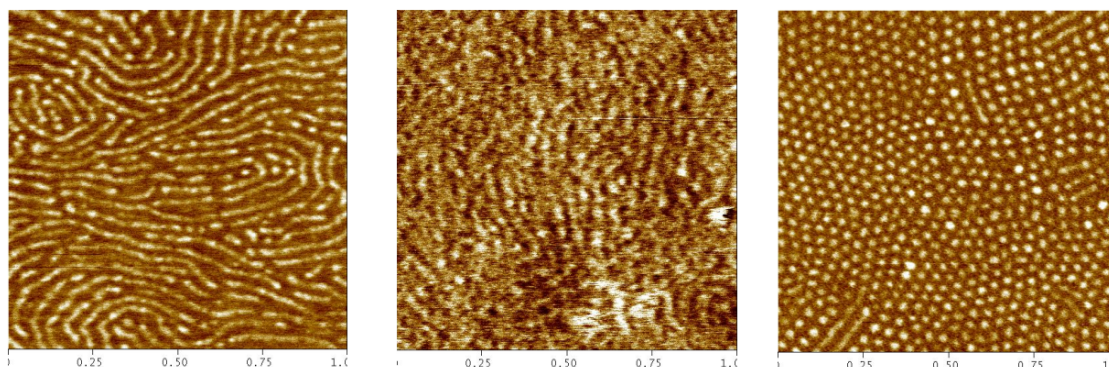


Abbildung 151: AFM-Phasenbilder von Filmen der Probe PM03, alle 65 nm, nach 1 h (links), 5 h (Mitte) und 24 h (rechts) Lagerung in feuchter Atmosphäre (80 % relative Feuchte) und anschließendem Temperprozess. Die Filme wurden zuvor 24 h in OTEOS-Dämpfen gelagert, alle Aufnahmen 1 x 1 μm .

Der Einfluss funktioneller Gruppen auf die Silicausbildung wird bei Betrachtung der in Abb. 152 dargestellten Filme der Proben PMOH11 und HOPMOH29 sichtbar. Ebenfalls durch Dampfbehandlung wurden in zwei Proben vergleichbarer Zusammensetzung und relativ geringer Molmasse mit einer und zwei Hydroxylgruppen Silica-Strukturen erzeugt, die in beiden Fällen zu einer besseren Ausprägung der Blockcopolymermorphologie führen. Die Fernordnung ist im Fall des monofunktionalisierten Blockcopolymers PMOH11 wesentlich besser ausgeprägt. Das bifunktionalisierte Diblockcopolymer HOPMOH29 wird durch die Anbindung einer hydrophilen Gruppe an den Beginn der hydrophoben PPMA-Kette möglicherweise recht stark in seiner Beweglichkeit eingeschränkt, was ein Hinweis auf die Beteiligung der in der hydrophoben Phase befindlichen funktionellen Gruppe an der Sol-Gel-Reaktion sein kann.

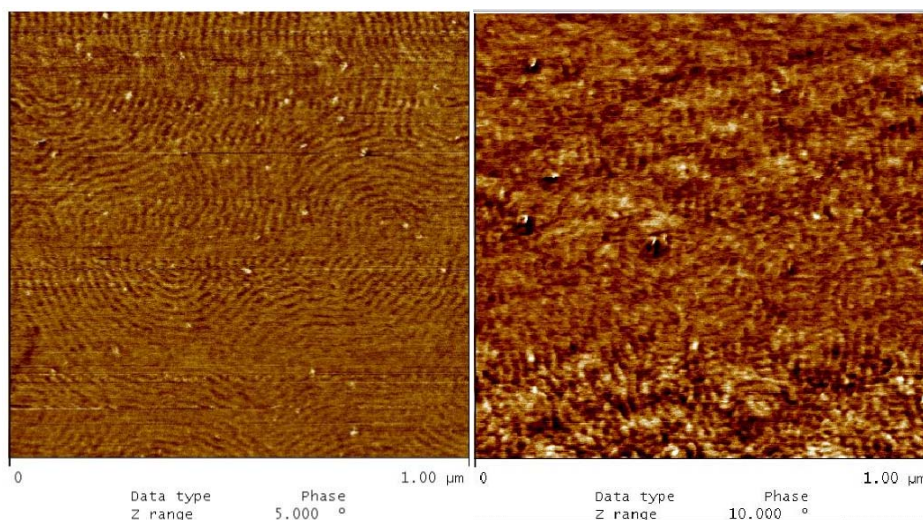


Abbildung 152: AFM-Phasenbilder von Filmen der Proben PMOH11 (links) und HOPMOH29 (rechts) nach Lagerung in TEOS-Dämpfen, in feuchter Atmosphäre und anschließendem Temperprozess.

Es wurden ebenfalls einige Versuche mit poly(ethylenoxid)haltigen Diblockcopolymeren PEO-PMMA durchgeführt, die allerdings aufgrund der nicht mikrophasenseparierten Ausgangspolymere nur schlecht beurteilt werden können. In Abb. 153 ist angedeutet,

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

dass Silicabildung (helle Bereiche = harte Bereiche) erfolgt, wenn die direkte Zugabe von TEOS zu der Dipcoating-Lösung erfolgt. Es resultieren allerdings keine sichtbaren Partikel, sondern die Zunahme von Löchern bei steigender TEOS-Zugabe über den ansonsten homogenen Film. Erst bei hohen Silica-Gehalten (ca. 7 % bei 20 % TEOS-Zugabe) werden erste Silica-Partikel an der Filmoberfläche sichtbar. Eine genauere Charakterisierung der Partikel liegt zu diesem Zeitpunkt nicht vor.

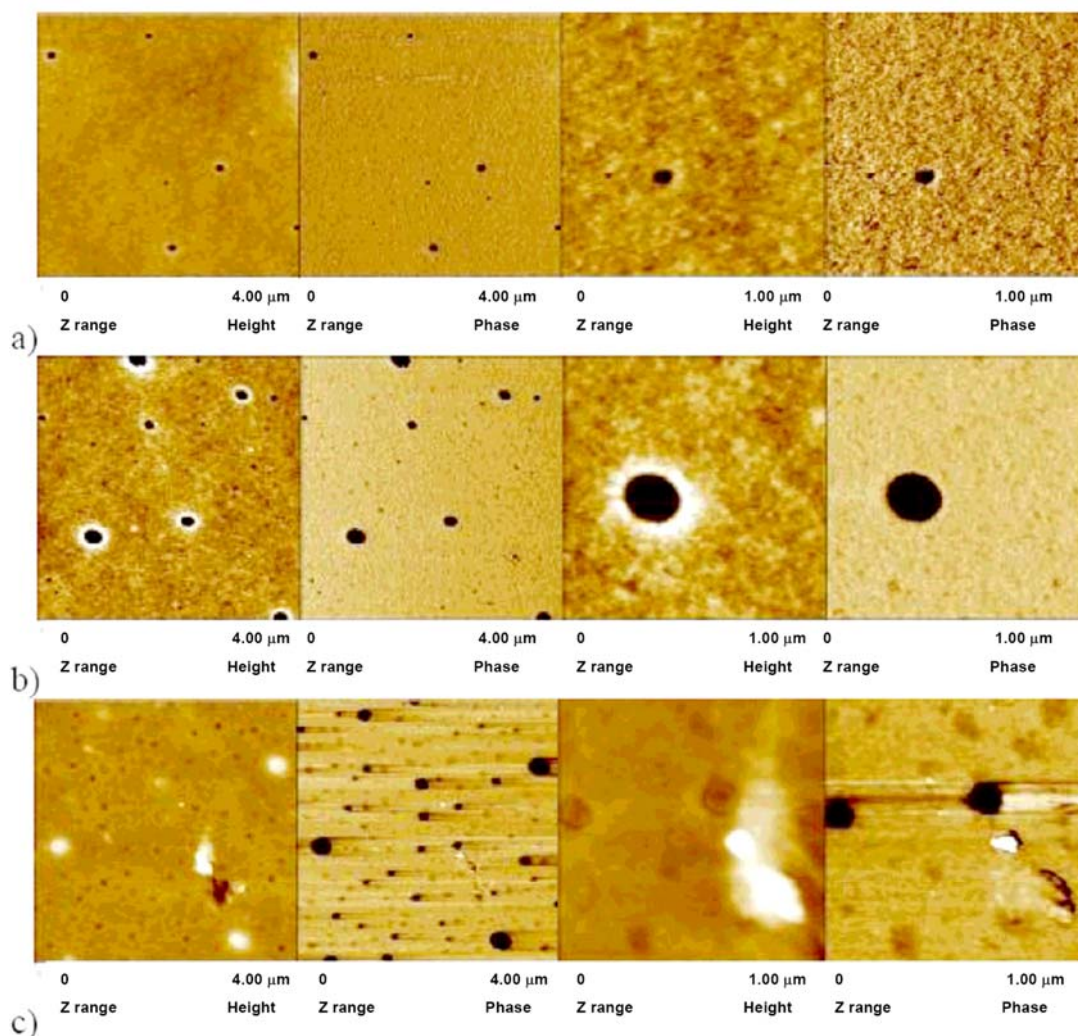


Abbildung 153: AFM-Höhen- und Phasenbilder von dünnen Filmen einer PEO-PMMA-Diblockcopolymerprobe mit unterschiedlichen Silicagehalten von a) 5 wt%, b) 10 wt% und c) 20 wt% (aus direkter TEOS-Zugabe).

In ersten eigenen Versuchen wurde die in der genannten Dissertation [182] entwickelte Methode der direkten TEOS-Zugabe zur Dipcoating-Lösung auf multifunktionalisierte Blockcopolymere übertragen. Für das Beispiel eines Diblockcopolymeren mit statistisch über den PPMA-Block verteilten Hydroxypropylmethacrylat-Segmenten, PcoHpmM83-2, kann die hexagonale Filmmorphologie nach Erzeugung der Silica-Struktur tatsächlich erhalten werden, wie in Abb. 154 gezeigt ist. Zudem zeichnet sich eine Verkleinerung der Zylinderdurchmesser von etwa 30 auf ca. 20 nm ab, so dass eine Zunahme im Volumen der PPMA-haltigen Phase und damit eine Anreicherung von Silica in der funktionalisierten Phase erwartet werden kann.

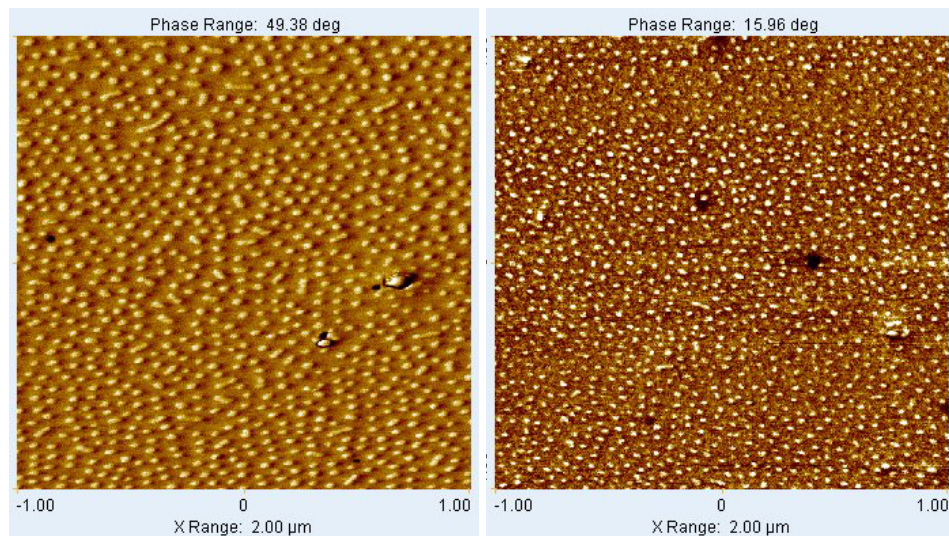


Abbildung 154: AFM-Phasenbilder der reinen Probe *PcoHpmM83-2*, Filmdicke 90 nm (links) und nach Zugabe von TEOS, Filmdicke 50 nm (rechts).

Erste erfolgversprechende Ergebnisse wurden auch für Blockcopolymerproben mit Poly(ethylenoxid)blöcken erzielt. Bereits das nicht mikrophasenseparierte Diblockcopolymer $EM_R11-16h-u3$ (Abb. 155) zeigt nach Zugabe von ca. 30 wt% TEOS (Abb. 156) Oberflächenstrukturierungen mit teilweise sehr ausgeprägter Ordnung, die auf die regelmäßige Anordnung von kugelförmigen oder zylindrischen Silicadomänen hindeuten. Bei zunehmender Filmdicke (Abb. 156, rechts) werden allerdings Strukturen erhalten, die zurzeit noch nicht klar sind und ggf. mit den massiv schwankenden SiO_2 -Konzentrationen über die Filmdicke in Verbindung gebracht werden könnten und weitere Untersuchungen nötig machen.

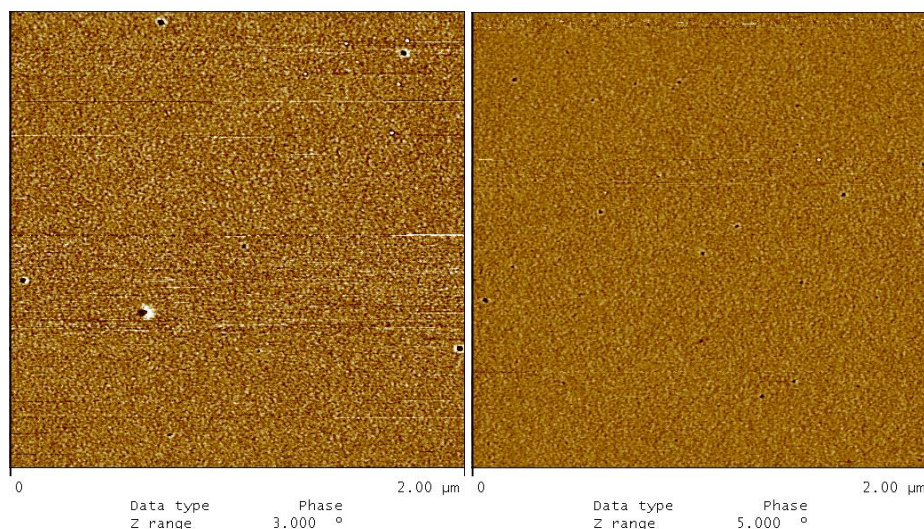


Abbildung 155: AFM-Phasenbilder der reinen Probe $EM_R11-16h-u3$, Filmdicke 45 nm (links) und 95 nm (rechts).

Eine sehr regelmäßige Morphologieausbildung, die ebenfalls nicht durch das Blockcopolymer selbst hervorgerufen sein kann (vgl. Abb. 157), wird für die Probe $EM_R13-5h-u3$ bei TEOS-Zugabe beobachtet. In Abb. 158 scheint auf den ersten Blick der Zusammenhang zwischen Filmdicke und Zylinderorientierung anders als in den bisher beschrie-

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

benen Fällen. Vermutlich sind aber die Silicagehalte in den beiden 31 und 35 nm dicken Filmen nicht exakt vergleichbar, und die nach SiO₂-Bildung erhaltenen Zylinderstrukturen sind im Fall des dickeren Filmes etwas dicker, so dass sie in eine stehende Orientierung gezwungen werden.

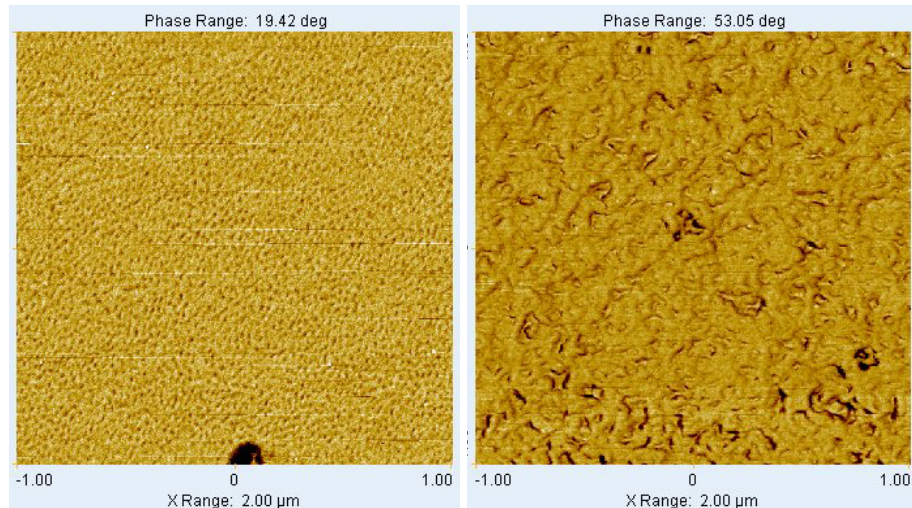


Abbildung 156: AFM-Phasenbilder der Probe EM_R11-16h-u3 nach Zugabe von TEOS, Filmdicke 65 nm (links) und 150 nm (rechts).

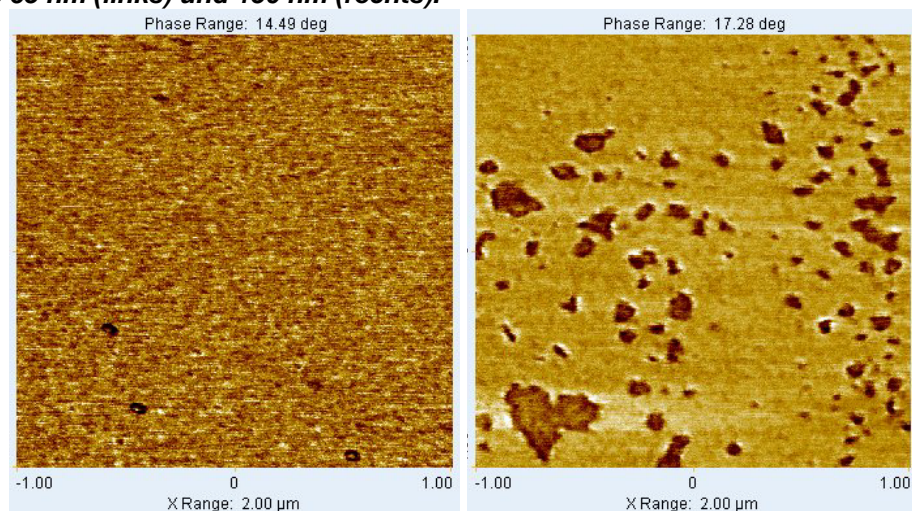


Abbildung 157: AFM-Phasenbilder der reinen Probe EM_R13-5h-u3, Filmdicke 10 nm (links) und 22 nm (rechts).

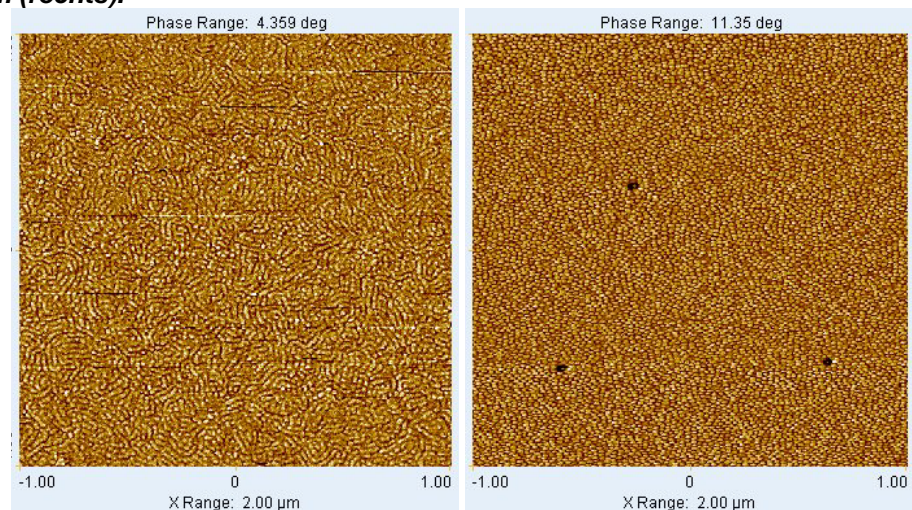


Abbildung 158: AFM-Phasenbilder der Probe EM_R13-5h-u3 nach Zugabe von TEOS, Filmdicke 31 nm (links) und 35 nm (rechts).

Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere: Ergebnisse und Diskussion

Die Triblockcopolymerprobe PEO-b-PMMA-b-PPMA, EMP_R01-17h-u2, die in reiner Form eine sehr geordnete Filmmorphologie ausbildet, zeigte entsprechend Abb. 159 nach TEOS-Zugabe keine geordnete Struktur mehr. Zur Klärung sind weitere Versuche notwendig.

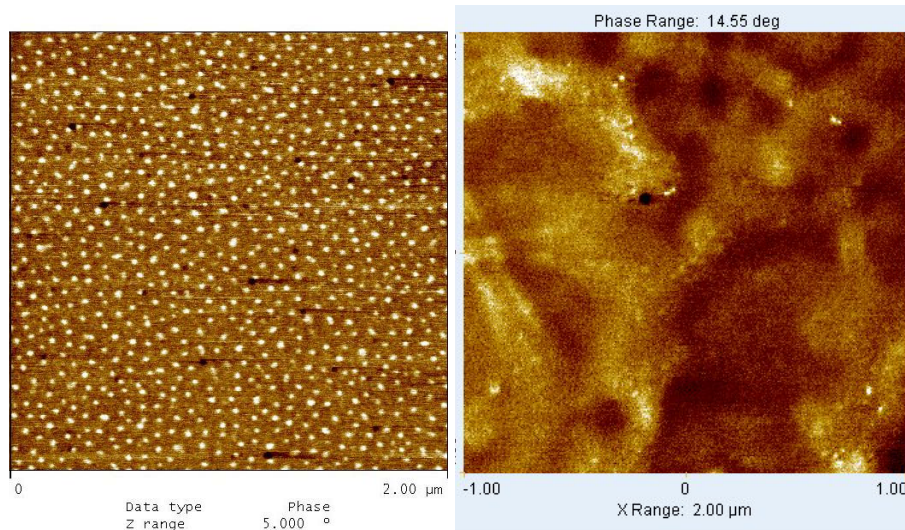


Abbildung 159: AFM-Phasenbilder der reinen Probe EMP_R01-17h-u2, Filmdicke 150 nm (links) und nach Zugabe von TEOS, Filmdicke 120 nm (rechts).

Mit diesen ersten Ergebnissen, die die prinzipielle Möglichkeit der Strukturierung von Silicadomänen durch Alkylmethacrylat-Blockcopolymere verdeutlichen, bleibt die systematische Untersuchung von Blockcopolymerfilmen als Template für den Silica-Sol-Gel-Prozess an dieser Stelle weiterführenden Arbeiten vorbehalten.

4 Experimenteller Teil

4.1 Verwendete Lösungsmittel

Aceton, technisch, ACROS
Aceton, HPLC grade, ACROS (Waferreinigung)
Benzonitril, getrocknet, Aldrich Sure/Seal™
Benzol, Fluka (Griechenland, Gefriertrocknung)
Chloroform, HPLC grade, ACROS
Chloroform-d, deuteriert, Aldrich
Cyclohexan, reinst, Merck
Dimethylsulfoxid-d6, deuteriert, Aldrich
Ethanol, technisch, ACROS
Methanol, technisch, als Fällmittel, ACROS
Methanol, HPLC grade, als Fällmittel, ACROS
Tetrahydrofuran, HPLC grade, ACROS
Toluol, HPLC grade, ACROS
Wasser, Millipore

4.2 Chemikalien

Allylbromid, puriss., Fluka
Allylmethacrylat, 98 %, 50 – 185 ppm MEHQ, Aldrich
Allyltriphenylzinn, 97 %, Aldrich
Benzophenon, Aldrich
9-Borabicyclo[3.3.1]nonan, 0,5 M in THF, Aldrich
 α -Bromisobuttersäurebromid, Aldrich
n-Butyllithium, 1,6 M in Hexan, Aldrich
s-Butyllithium, 1,3 M in Hexan, Aldrich
1,2-Dibromethan, ≥ 99 %, Aldrich
1,1-Diphenylethylen, 97 %, Aldrich
Ethylencarbonat, puriss., Fluka
Isocyanatopropyltriethoxysilan
Kalium, purum, Fluka
Kaliumhydroxid, technisch, Fluka
Kalziumhydrid, 93 %, ACROS
Kupfer(I)bromid, 99,999 %, Aldrich
Lithiumchlorid, wasserfrei, ≥ 99 %, Fluka
Methylmethacrylat, purum, 40 ppm Hydrichinon, Fluka
Natrium, purum, Fluka
N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin, 99 %, Aldrich
Phenolphthalein, puriss., Fluka
n-Pentylmethacrylat, 100 ppm MEHQ, Scientific Polymer Products Inc.
Schwefelsäure, konz., rein, ACROS
p-Toluolsulfonsäure, Monohydrat, $\geq 98,5$ %, Aldrich
Triethylaluminium, 1,0 M in Hexanfraktion, Aldrich
Triethylamin, Aldrich
Wasserstoffperoxid, 30 %, zur Analyse, Merck

4.3 Probennomenklatur

Die Probe PMx ist das Diblockcopolymer PPMA-PMMA mit der Nummer x, PMx-A ist die zugehörige Zwischenprobe des PPMA-Blockes, die dem PPMA-Block der Probe PMx entspricht.

PMAy ist ein allylterminiertes Diblockcopolymer mit der Nummer y. Es existiert eine Zwischenprobe PMAy-A für den PPMA-Block und eine zweite Zwischenprobe PMAy-B des Diblockcopolymeres ohne Allylfunktionalisierung. PMAy ist überführbar in PMOHy, das entsprechende Diblockcopolymer mit Hydroxylterminierung.

APMAz ist ein allylinitiiertes und allylterminiertes Diblockcopolymer mit der Nummer z, es existiert eine Zwischenprobe APMAz-A für den allylfunktionalisierten PPMA-Block und eine zweite Zwischenprobe APMAz-B des allylinitiierten Diblockcopolymeres ohne Allylterminierung. APMAz ist überführbar in HOPMOHz, das entsprechende Diblockcopolymer mit doppelter Hydroxylfunktionalisierung.

Weitere Kombinationsmöglichkeiten einschließlich der Homopolymerprodukte ergeben sich von selbst und sind hier nicht erläutert.

Durch Hinzufügen des Monomers Allylmethacrylat erweitert sich das Spektrum um drei Probenklassen, PAImM entsprechend eines Triblockcopolymeren PPMA-PAImMA-PMMA, sowie PcoAlmM und PMcoAlm, die jeweils Diblockcopolymere der Struktur PPMA-stat-PAImMA-block-PMMA bzw. PPMA-block-PAImMA-stat-PMMA darstellen und in einem der beiden Blöcke statistisch verteilte Allylmethacrylateinheiten besitzen.

Schließlich gibt es radikalisch dargestellte Proben, die üblicherweise den Index R tragen, beispielhaft sei an dieser Stelle nur das Triblockcopolymer Nr. k, EMP_Rk genannt, das aus der Sequenz PEO-PMMA-PPMA aufgebaut ist.

4.4 Anionische Polymerisation von Methacrylaten

Glasgefäße, Glasrührer und Dreivegeähne wurden bis kurz vor Gebrauch bei 100 °C im Warmlufttrockenschrank gelagert. Gasdichte Glasspritzen (Hamilton) und Edelstahlkanülen mit Luer-Lock-Ansatz wurden bis unmittelbar vor Gebrauch bei 50 °C im Spritzentrockenschrank gelagert. Schliffe wurden mit dem temperatur- und chemikalienbeständigen Dichtungsmittel Triboflon (Merkel) gefettet.

Der Aufbau der Apparatur ist der Abb. 160 zu entnehmen.

4.4.1 Vorbereitungen

Die Polymerisationsgefäße wurden mit magnetischem Rührer und der entsprechenden Menge Lithiumchlorid (entsprechend der zehnfachen Menge des Initiators) bestückt und unter Argonstrom mit der Polymerisationsanlage verbunden. Am Hochvakuum wurde drei bis vier Mal bei 650 °C ausgeheizt, um an der Glaswand und vom Lithiumchlorid adsorbierte Wasserreste zu entfernen.

Destilliertes DPE wurde im Vakuum entgast und schließlich umkondensiert.

Reinigung des Lösungsmittels

THF wurde über Kaliumhydroxid vorgetrocknet und destilliert. Unter Argonstrom wurden einige Stückchen frisch geschnittenen Natriums und Kaliums hinzugegeben und mindestens einen Tag am Rückfluss gekocht. Erst danach wurde eine Spatelspitze Benzophenon zugegeben, das durch eine tiefviolette Färbung die Abwesenheit von Wasser anzeigte. Das Lösungsmittel wurde weiterhin ununterbrochen am Rückfluss gekocht und

unmittelbar vor der Polymerisation von der Natrium-Kalium-Legierung abdestilliert. Mittels Spritze wurde das THF in das Lösungsmittelvorratsgefäß an der Anlage überführt. Durch Zugabe einiger Tropfen DPE und n-Butyllithiumlösung trat eine tiefrote Färbung auf, die die Abwesenheit von protischen Verunreinigungen indizierte. Durch mehrfaches Anlegen von Vakuum bei gleichzeitiger Kühlung der Lösung mittels Trockeneis wurden gelöste Gase entfernt. Dann wurde das Lösungsmittel in die vorbereiteten Polymerisationsgefäße umkondensiert (40 ml pro g Monomer) und nach dem Auftauen mit der entsprechenden Menge frisch umkondensierten DPEs (entsprechend der doppelten Menge des Initiators) versetzt. Mit s-Butyllithiumlösung wurde titriert bis zum Auftreten einer schwachen, aber stabilen Rotfärbung der Lösung.

Cyclohexan wurde analog der Prozedur für THF über Kaliumhydroxid vorgetrocknet, über Na/K bis zur Beständigkeit der tiefblauen Färbung durch Benzophenonzugabe am Rückfluss gekocht, über Na/K gelagert und für jede Polymerisation erneut aufgekocht, um die benötigte Menge trockenen Cyclohexans abdestillieren.

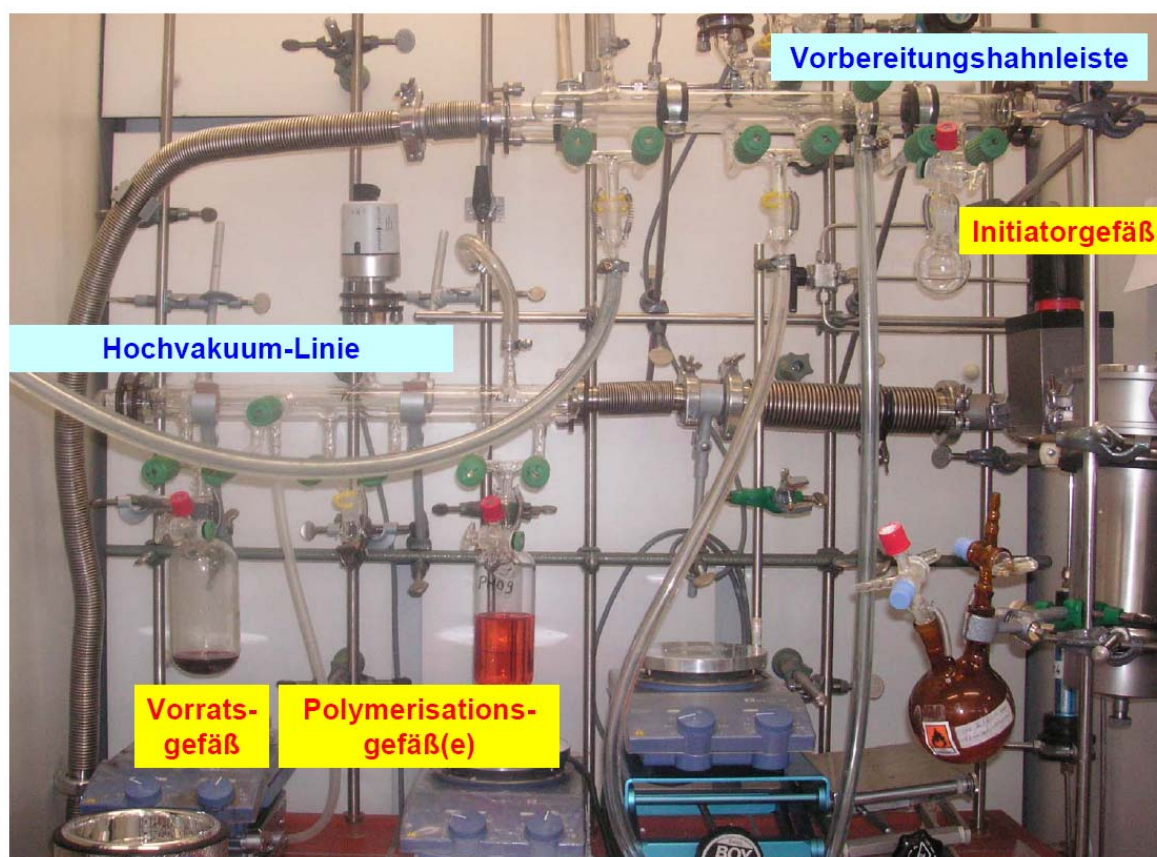


Abbildung 160: Anlage zur Durchführung der anionischen Polymerisation.

Herstellung der Initiatorlösung

s-Butyllithium

Das Initiatorgefäß wurde sekuriert und mittels Spritze die berechnete Menge s-Butyllithium eingefüllt. Verdünnung auf die benötigte Konzentration erfolgte durch Zugabe von frisch destilliertem, trockenem Cyclohexan. Bestimmung der exakten Konzentration erfolgte durch die Doppeltitrationsmethode nach Gilman [184].

Allyllithium

Das Initiatorgefäß, das aus praktischen Gründen schmal und länglich sein sollte, z. B. ein enges Schlenkgefäß, wurde mit der berechneten Menge Allyltriphenylzinn bestückt und

für einen Tag im Vakuum ($\sim 0,1$ mbar) bei Raumtemperatur getrocknet. Dann wurde frisch umkondensiertes THF (vor Zugabe von DPE und s-BuLi) aus einem der Polymerisationsgefäße entnommen und das Zinnsalz darin gelöst. Anschließend wurde die berechnete Menge s-Butyllithiumlösung langsam und unter Rühren zugespritzt, was zunächst zur leichten Gelbfärbung der Lösung und schließlich zum schlagartigen Ausfallen von feinen, schweren s-Butyltriphenylzinn-Kristallen führte. Alternativ dazu kann man die Allyllithiumlösung auch mit frisch destilliertem, getrocknetem THF durchführen, jedoch ist die Zugabe einer sehr kleinen Menge von LiCl nötig, da sonst kein Ausfallen des gebildeten Zinnsalzes beobachtet werden konnte.

Die Konzentration der überstehenden gelblichen Lösung von Allyllithium in THF kann mit der Doppeltitrationmethode nach Gilman bestimmt werden.

Doppeltitrationmethode [184]

In einen sekurierten Zweihalskolben mit Dreiwegehahn wurden 0,5 ml 1,2-Dibromethan gegeben. Unter Rühren wurden 2,0 ml der zu bestimmenden Initiatorlösung hinzugegeben und 30 min gerührt. Danach wurden 10 ml deionisiertes Wasser, versetzt mit wenigen Tropfen Phenolphthalein-Indikator, zu der Reaktionsmischung gegeben und gegen 0,1 n Salzsäure (mit zuvor bestimmtem Faktor f) bis zum Farbumschlag titriert (v_2). Weitere 2,0 ml der zu bestimmenden Initiatorlösung wurden direkt in 10 ml deionisiertes Wasser mit Phenolphthalein gegeben und gegen 0,1 n Salzsäure bis zum Farbumschlag titriert (v_1). Aus der Differenz der beiden Titrationen kann die exakte Initiatorkonzentration C_{ini} und somit auch das für die Initiierung benötigte Volumen V_{ini} berechnet werden nach:

$$C_{ini} = (v_1 - v_2) \cdot 0,1 \text{ mol/l} \cdot f; \quad V_{ini} = m(\text{Monomer}) / M_n(\text{Ziel}) / C_{ini} \quad \text{Gleichung 23}$$

Monomere

n-Pentylmethacrylat wurde bis zur Entdeckung eines Lieferanten aus Methacrylsäure und Amylalkohol gewonnen. Hierzu wurden 180 ml n-Pentylalkohol, 113 ml Methacrylsäure, 5,5 g p-Toluolsulfonsäure und eine Spatelspitze Hydrochinon in 500 ml Toluol gelöst und 3 h am Wasserabscheider gekocht. Dann wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Das Destillat wurde über eine 30 cm lange Vigreuxkolonne rektifiziert, über CaH_2 getrocknet und erneut fraktioniert, bis die gaschromatografische Analyse eine Reinheit von mindestens 99,9 % n-Pentylmethacrylat zeigte.

Im folgenden wurde n-Pentylmethacrylat käuflich erworben und wie erhalten in ein Schlenkgefäß überführt. Dort wurde es im Argongegenstrom mit CaH_2 versetzt und über diesem bis zum Polymerisationstag im Gefrierschrank bei -15°C gelagert. Ebenso wurde mit den anderen Monomeren Allylmethacrylat und Methylmethacrylat verfahren.

Am Polymerisationstag wurde für jedes Monomer eine Destillationsbrücke sekuriert und mittels Spritze die erforderliche Menge Triethylaluminium in den Destillationskolben überführt. Durch Anlegen von Vakuum wurde das Lösungsmittel Hexan entfernt. Dann wurde die benötigte Menge des Monomers aus dem Vorratsgefäß entnommen und in das Destillationsgefäß gespritzt. Die auftretende Gelbfärbung ist Zeichen dafür, dass Alkohole und Wasser vollständig aus dem Monomer entfernt wurden. Nach dem Entgasen der Monomer-Lösung erfolgte das Umkondensieren im Vakuum unmittelbar vor dem Beginn der eigentlichen Polymerisation.

Für die Synthese von statistischen Copolymeren erfolgt die Mischung der Monomere direkt in der Spritze, mit der die Monomere in die Polymerisationsgefäße überführt wurden.

4.4.2 Polymerisation

Das exakt berechnete Initiatorvolumen wurde in die Polymerisationsgefäße eingespritzt und 10 min gerührt, wobei sich sofort eine tiefrote (BuLi) bzw. leicht orange-rote (Allyllithium) Farbe ausbildete. Dann wurden die Polymerisationsgefäße auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ heruntergekühlt und weitere 30 min gerührt. Erst dann erfolgte die Zugabe des ersten Monomers oder der ersten Monomermischung tropfenweise, dies führte unmittelbar zur vollständigen Entfärbung der Polymerisationslösung. Für benötigte Zwischenproben konnte eine Spritze verwendet werden, diese sollte an einem ungekühlten Gefäß der Apparatur, z. B. dem zu diesem Zeitpunkt nicht benötigten Lösungsmittelvorratsgefäß, mit Argon gespült werden, um Wasserkondensation an der äußeren Kanülenwand zu vermeiden. Wollte man sehr viele Zwischenproben ziehen, z. B. für kinetische Untersuchungen, bot es sich an, eine Kanüle in das Polymerisationsgefäß einzubringen und diese über den gesamten Probennahmezeitraum dort zu belassen, um Abbruchreaktionen durch die Kanüleneinführung zu minimieren. Durch starken Argonstrom, der permanent über die Kanüle austreten konnte, konnte der Eintritt von Luft und Feuchtigkeit vermieden werden. Für jede Einzelprobe wurde die am Septum stets durch Zellstoff trockengehaltene Kanüle zum entsprechenden Zeitpunkt in die Polymerisationslösung eingetaucht und die herausgedrückte Polymerisationslösung in einem Becherglas mit Methanol aufgefangen.

Die Zugabe des zweiten Monomers erfolgte nach 30 min Polymerisationszeit nach identischem Vorgehen, ebenso die Zugabe eines dritten Monomers, falls erforderlich.

Der Abbruch der Polymerisation erfolgte durch Zugabe von wenigen Tropfen entgasten Methanols oder destillierten Allylbromids. Schließlich ließ man auf Raumtemperatur erwärmen, öffnete die Apparatur und fällte die Polymerisationslösung im ca. sechsfachen Volumen von Methanol bzw. n-Heptan bei sehr kurzen Polymerketten.

Das Produkt wurde durch Dekantieren oder Filtration abgetrennt und zwei Tage bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum getrocknet.

4.5 ATRP von Methacrylaten

4.5.1 Synthese des Makroinitiators Methoxy-poly(ethylenoxid)-brombutyrat

In einem typischen Ansatz wurden 10 g Poly(ethylenglycol)monomethylether mit $M_n = 1600\text{ g/mol}$ ($^1\text{H-NMR}$) zur Trocknung in 30 ml Toluol gelöst und das Lösungsmittel wieder abdestilliert. Dann wurde das PEO in 100 ml THF gelöst und die Lösung entgast, zuerst 1,3 ml Triethylamin und schließlich 2,0 ml α -Bromisobuttersäurebromid zugetropft, wobei gegen Ende der Zugabe eine feine Trübung auftrat. Es wurde 40 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in CO_2 -gekühltem Diethylether gefällt. Der Makroinitiator konnte durch zweifaches Umkristallisieren aus absolutem Ethanol gereinigt werden.

4.5.2 Polymerisation von MMA

In einem typischen Ansatz zur Polymerisation von MMA mit oben erhaltenem PEG-Makroinitiator wurden 1,0 g Initiator in ein Schlenkgefäß mit aufgesetztem Dreibein und Septum eingewogen, in Toluol gelöst und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde in 10 ml trockenem Benzonitril gelöst und die Lösung entgast. In einem

weiteren Schlenkgefäß wurden 96 mg CuBr und 1,17 g Ethylencarbonat eingewogen, das Gefäß verschlossen und sorgfältig sekuriert. Dann wurden 20 ml MMA, das über CaH_2 gelagert und unmittelbar vor Reaktionsbeginn im Vakuum von AlEt_3 abdestilliert worden war, eingespritzt und 10 min bei RT gerührt, wobei die eingewogenen Feststoffe sich nicht vollständig, aber größtenteils im MMA lösten. Dann gab man 115 mg PMDETA (entsprechend 15 Tropfen bei geeigneter Kanülenwahl) hinzu, dabei gingen die Feststoffe vollständig in Lösung und die sogenannte Aktivatorlösung nahm eine sehr schwach lindgrüne Farbe an. Sollte die Färbung intensiver und bläulich sein oder blaue oder schwarze Feststoffe im Gemisch zu beobachten sein, so ist die Herstellung der Aktivatorlösung zu wiederholen, um eine kontrollierte Polymerisation durchführen zu können!

Für die Polymerisation wurde die Aktivatorlösung etwa 30 min gerührt, bevor 10 ml davon in die Lösung von Makroinitiator in Benzonitril überführt wurden. Mittels Spritzentechnik wurden Proben entnommen, nach beendeter Polymerisation wurde das Gefäß geöffnet und das Produkt in Methanol (oder bei relativ langer PEO-Kette in Hexan) gefällt. Durch mehrfaches Umfällen in Methanol konnten farblose Pulver und farblose, glasklare Filme erhalten werden.

Die Polymerisation von PMA wurde entsprechend der oben beschriebenen Vorgehensweise mit dem gereinigten Makroinitiator Methoxy-poly(ethylenoxid-block-methylmethacrylat)-bromid durchgeführt.

4.6 Polymeranaloge Umsetzungen

4.6.1 Hydroborierung von mono- und bifunktionalisierten Polymeren

In einen 250 ml-Zweihalskolben mit Magnetrührer, Zweiwegehahn und Dreiwegehahn wurden 6,5 g eines Blockcopolymeren (PMA19, entsprechend $2,36 \cdot 10^{-4}$ mol Allylgruppen) eingewogen und der Kolben sekuriert. Anschließend wurden 100 ml von getrocknetem THF in den Kolben gespritzt und das Polymere aufgelöst. Wenn alles vollständig gelöst war, wurde die Lösung entgast, indem unter CO_2 -Kühlung vorsichtig Vakuum angelegt wurde. Schließlich tropfte man mit einer Spritze langsam und unter Rühren 4,73 ml einer Lösung von 9-BBN in THF hinzu und ließ über Nacht bei Raumtemperatur rühren.

Am folgenden Tag wurden wieder mittels Spritze zunächst 4,03 ml H_2O_2 (entgast und im Kühlschrank gelagert, $3,6 \cdot 10^{-2}$ mol) und dann 3,94 ml Natronlauge (6 M, entgast und im Kühlschrank gelagert, $2,36 \cdot 10^{-2}$ mol) zugetropft. Dann wurde die Reaktionsmischung auf 40°C erwärmt und 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde in Methanol gefällt. Anorganische Reste und Nebenprodukte konnten durch Waschen mit warmem Wasser entfernt werden.

4.6.2 Hydroborierung von multifunktionalisierten Polymeren

Die Polymerlösung, die nach Terminierung der anionischen Polymerisation mit Methanol vorlag, konnte direkt weiterverwendet werden. Waren die Polymere bereits ausgefällt und getrocknet, wurde erneut in getrocknetem THF aufgenommen und entgast. Dann wurde die Polymerlösung unter Rühren mit einer 9-BBN-Lösung versetzt, wobei das Verhältnis Allylgruppen/9-BBN aus praktischen Gründen von 1/10 auf 1/2 reduziert wurde.

Stattdessen wurde die Reaktionszeit von einer Nacht auf drei Wochen erhöht und die Reaktionstemperatur auf 40 °C angehoben. Nach drei Wochen Rühren bei 40 °C wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die entsprechenden Mengen Wasserstoffperoxid (15facher Überschuss) und Natronlauge (10facher Überschuss) sehr vorsichtig mittels Spritze zugetropft. Dann wurde erneut auf 40 °C erwärmt und weitere 4 Tage bei dieser Temperatur gerührt. Schließlich wurde in Methanol oder Hexan gefällt. Die Reinigung wasserlöslicher Polymere erfolgte durch Dialyse gegen destilliertes Wasser (Dialyseschlauch ZelluTrans, V Serie (Roth) E 892.1, MWCO: Nominal 2,000, Flachbreite 45 mm, Wandstärke 27 µm). Wasserunlösliche Polymere wurden durch Waschen mit warmem Wasser von anorganischen Resten und Nebenprodukten befreit.

4.6.3 Isocyanatumssetzung von Hydroxylfunktionen

In einem typischen Ansatz wurden 1,0 g hydroxylfunktionalisiertes Polymer in 10 ml trockenem Toluol gelöst, die Lösung entgast, mit wenigen Tropfen 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan (äquimolar in bezug auf die alkoholischen Gruppen) versetzt und 24 h bei 105 °C gerührt. Das ethoxysilylfunktionalisierte Polymer wurde durch Abdestillieren des Lösungsmittels erhalten.

4.7 Probenpräparation

4.7.1 Bulkproben

Alle Proben wurden zwei Tage bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Diese Bulkproben werden als „as synthesized“ bezeichnet.

Die vollständige Entfernung von Lösungsmittelresten gelingt erst oberhalb der Glasübergangstemperaturen aller Blöcke. Die Probenmorphologien werden dem Gleichgewichtszustand unter diesen Bedingungen näher gebracht. Viele Proben wurden daher über 2 Tage bei 140 °C im Vakuum getempert, diese Proben tragen die Probenendung -T140 im Namen.

Freitragende, relativ dicke Filme (Lösungsfilme) wurden erhalten, indem die unbehandelten Proben in THF gelöst und die Lösung sehr langsam über mehrere Wochen eingedampft wurde. Diese Proben tragen das Präfix LF für Lösungsfilm und eigneten sich für die Anfertigung von Ultradünnschnitten für TEM-Untersuchungen.

4.7.2 Polymerfilme

4.7.2.1 Saure Waferreinigung mit Piranha-Lösung

Die Wafer wurden in einer Teflonhalterung befestigt und zur Entfettung in einem Becherglas mit Aceton überschichtet. Dieses wurde für mindestens 15 min in ein Ultraschallbad gestellt und die Wafer aus dem Lösungsmittel entfernt, bevor die Beschallung endete. Es wurde eine Piranha-Lösung aus konz. Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid (30 %ig) (1:1) vorbereitet und die Waferhalterung mit den Wafern in die Piranha-Lösung gestellt. Es wurde auf 80 °C erhitzt und 30 min bei dieser Temperatur belassen. Die Wafer wurden mindestens dreimal mit Millipore-Wasser abgespült und schließlich mindestens 3 h in Millipore-Wasser stehen gelassen. Schließlich wurden die Wafer mit Druckluft getrocknet und unmittelbar weiterverwendet.

4.7.2.2 Dipcoating

Es wurde eine 2%ige Lösung des Polymeren in THF hergestellt und diese mit einem Spritzenfilter (0,2 μm , Roth) filtriert, um Staubpartikel zu entfernen. Ein hohes, schmales Glasgefäß mit geeigneter Abdeckung, die den Dipcoaterarm nicht behindert, wurde darunter aufgestellt, um für jede Probe eine ähnliche, mit THF angereicherte Atmosphäre zu gewährleisten. Ein gereinigter Wafer wurde am Dipcoater befestigt, gemäß Abb. 161 in die Polymerlösung eingetaucht und mit konstanter Geschwindigkeit (0,48 bis 2,0 mm/s) aus der Lösung herausgezogen. Die Bestimmung der Filmdicke erfolgte mittels Ellipsometrie.

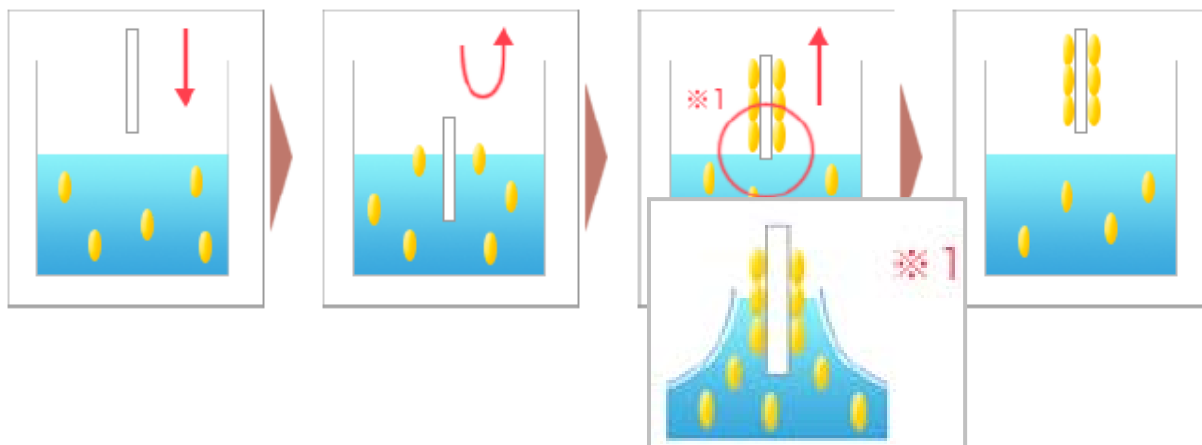


Abbildung 161 : Schematische Darstellung des Dipcoating-Prozesses. V. I. n. r.: Eintauchen des Substrats, Ausrichtung des Substrates und Beruhigung der aufgewirbelten Polymerlösung, Nutzung von Viskosität und Schwerkraft zur Benetzung des Substrates beim kontrollierten Herausziehen und somit Kontrolle über die Filmdicke, aus Ref. [185].

4.8 Geräte und Methoden

4.8.1 Gelpermeationschromatografie

Verteilungen sowie Richtwerte für molare Massen wurden mittels GPC bestimmt. Es stand eine Anlage GPC 50plus der Firma Varian zur Verfügung, getrennt wurde über eine Säule ResiPore, 300 mm x 7,5 mm, Polymer Laboratories, geschützt mit einer Vorsäule gleichen Materials, ResiPore Guard, 50 mm x 4,6 mm. Die Proben wurden einige Stunden vor der Messung in THF (möglichst aus demselben Vorrat wie das Elutionsmittel) gelöst und vor der Messung durch Filtern mit einem Spritzenfilter (0,2 μm , Roth) von Staubpartikeln befreit. Als Elutionsmittel wurde THF mit einer Flussrate von 1,0 ml/min verwendet, dieses wurde intern entgast, die Messtemperatur wurde bei 40 °C gehalten. Zur Kalibrierung wurden engverteilte PMMA-Standards eines PMMA Calibration Kits M-M10 von Polymer Laboratories verwendet, die Änderung der Brechungsindizes der Eluate wurde über einen internen Detektor verfolgt und mittels Cirrus™ Software ausgewertet.

4.8.2 LC LCD

Als stationäre Phase diente eine mit Kromasil 60 A gepackte Säule, 300 mm x 7,5 mm, als Elutionsmittel eine Mischung von THF und Toluol im Masseverhältnis 70/30. Die erste Barriere der Zusammensetzung THF/Toluol = 4/96 wt/wt wurde zum Zeitpunkt $t = 0$

eingespritzt, die zweite Barriere der Zusammensetzung THF/Toluol = 30/70 wt/wt zum Zeitpunkt $t = 3'30''$. Die Probenaufgabe erfolgte nach 5 min.

4.8.3 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie

Zur Bestimmung von Zusammensetzungen, Taktizitäten und Funktionalisierungen wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen durchgeführt. Die Messungen erfolgten an einem Bruker DRX 500 NMR Spektrometer bei Raumtemperatur, 500,13 MHz für Protonen- und 125,75 MHz für ^{13}C -Spektren. Als Lösungsmittel wurden Chloroform CDCl_3 und DMSO- d_6 verwendet, deren Signale zur internen Kalibrierung herangezogen wurden.

4.8.4 Ellipsometrie

Schichtdicken von Polymerfilmen auf Siliciumwafern wurden mit einem Ellipsometer SE 402 der Firma Sentech Instruments GmbH, Berlin, mit Auto Collimating Telescope (ACT) zur Feinausrichtung bestimmt. Der Einfallswinkel des Helium-Neon-Lasers mit einer Wellenlänge von 632,8 nm wurde auf 70° gesetzt. Je nach verwendeten Wafern wurde ein Schichtmodell von 5 oder 50 nm Siliciumoxid ($n = 1,46$) auf elementarem Silicium angewendet ($n = 3,86$), für Polyalkylmethacrylate wurde ein effektiver Brechungsindex von $n = 1,49$ angenommen.

4.8.5 Dynamische Differenzkalorimetrie*

DSC-Messungen wurden zu einem Teil mit dem Gerät DSC Q 1000 von TA Instruments, zu einem anderen Teil mit dem Gerät DSC822e von Mettler Toledo durchgeführt. Der Messbereich von -60 bis 200°C wurde mit einer Heizrate von 10 K/min erfasst, die Glasübergangstemperaturen wurden nach der Halbstufenregel jeweils aus dem 2. Heizlauf ermittelt.

4.8.6 Röntgenkleinwinkelstreuung*

SAXS-Experimente in Transmissionsgeometrie wurden z. T. mit einer Kratky Kompakt Kamera von A. Paar mit einem Lineardetektor PSD-50m durchgeführt, der überwiegende Teil der Messungen erfolgte an der IPF-SAXS-Anlage V2 mit rotierender RIGAKU-Anode (typische Parameter 40 kV , 100 mA), Monochromatisierung der $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($1,54 \times 10^{-10}\text{ m}$) durch primäre OSMIC Confocal Optik, Radius 165 cm . Es wurde ein Flächendetektionssystem MarCCD mit einer Auflösung von $1\text{ k} \times 1\text{ k}$ eingesetzt, Auftragungen von I über q wurden durch Sektorintegration über $\phi = 360^\circ$ (mit $\Delta q = 0.002\text{ nm}^{-1}$) erhalten. Der Primärstrahl wurde durch den Beamstop ($\varnothing = 2.5\text{ mm}$) in etwa $1,5\text{ m}$ Abstand ausgeblendet, typische Messzeiten lagen bei 20 min .

T-SAXS-Untersuchungen in Transmission wurden in Kombination mit WAXS-Untersuchungen an der Soft Condensed Matter Beamline A2 des Hasylabs am Deutschen Elektronensynchrotron DESY in Hamburg durchgeführt. Die Wellenlänge der genutzten Synchrotronstrahlung betrug $1,50 \times 10^{-10}\text{ m}$, Monochromatisierung erfolgte durch Nickelspiegel. Ein Lineardetektor zur SAXS-Messung wurde in typischen Abständen von etwa $2,85\text{ m}$ Entfernung von der Probe angebracht, die Kalibrierung der Detektorkanäle erfolgte mit Rattenschwanzkollagen und Silberbehenat. Ein typisches

Temperaturprogramm umfasste eine Heizphase von 56:20 min von 30 auf 200 °C (entsprechend 3 K/min), 5 min Haltezeit und Abkühlen bei gleicher Geschwindigkeit. GISAXS-Experimente wurden an der Beamline BW4 des Hasylabs durchgeführt. Die Wellenlänge der genutzten Synchrotronstrahlung betrug $1,38 \times 10^{-10}$ m. Ein MarCCD Flächendetektor von MarResearch wurden in typischen Abständen von 110 – 190 cm angebracht und über Rattenschwanzkollagen in einem Transmissionsexperiment kalibriert. Nahe der unter den gegebenen Bedingungen kritischen Winkel von PMMA, $\alpha_c \approx 0,15^\circ$ und Substrat, $\alpha_{\text{SiO}_2} \approx 0,20^\circ$, wurden Messungen unter einer Reihe von Einfallswinkeln zwischen $0,03$ und $0,3^\circ$ durchgeführt.

4.8.7 Thermisch stimulierter Depolarisationsstrom (TSDC)*

Zunächst wurden aus einer Lösung des Polymeren in THF freitragende Filme erzeugt, diese wurden oberhalb des oberen Glasüberganges auf der unteren Messingelektrode getrocknet, bis keine Blasenentwicklung mehr auftrat. Im flüssigen Zustand wurden Silica-Spacer (50 μm Durchmesser) platziert und die obere, kleinere Elektrode vorsichtig aufgesetzt, mit einem Gewicht beschwert und für einige Stunden im Vakuum oberhalb des Glasüberganges zu einem Kondensator gepresst.

Die Messungen wurden an einem eigens entworfenen Gerät der Arbeitsgruppe Dielectrics, Prof. P. Pissis, Department of Physics, National Technical University of Athens, Griechenland, durchgeführt. Typischerweise erfolgte die Polarisation des Kondensators bei der Polarisationstemperatur T_p etwa 10 K oberhalb des oberen Glasüberganges der Probe für $t_p = 5$ min. Das angelegte elektrische Feld ergibt sich aus der angelegten Polarisationsspannung von 5,0 V pro Fläche. Da die Kondensatoren bedingt durch die umfangreiche Probenpräparation unterschiedliche Durchmesser aufwiesen, wurden die Messergebnisse auf das elektrische Feld normiert

Mit angelegtem elektrischem Feld wurde die Probe nach Ablauf der Polarisationszeit mit einer Kühlrate von 10 K/min auf 150 °C heruntergekühlt, kurzgeschlossen und langsam mit einer Heizrate von 3 K/min bis zur Polarisationstemperatur aufgeheizt. Der auftretende Depolarisationsstrom wurde mit einem hochempfindlichen Elektrometer verfolgt.

4.8.8 Dielektrische Relaxationsspektroskopie (DRS)*

Die Probenpräparation erfolgte analog zur TSDC-Probenpräparation bzw. erfolgte die Messung, wo möglich, an den selben Kondensatoren.

Die Ermittlung der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur wurde mithilfe einer Anlage mit Schlumberger Frequency Response Analyzer (FRA SI 1260), einem variablen Pufferverstärker (Chelsea Dielectric Interface) und dem Novocontrol Quatro Cryosystem durchgeführt, mit welcher Frequenzen von 10^{-1} – 10^6 Hz und Temperaturen von -160 – 180 °C untersucht werden konnten [183].

**DSC, temperaturabhängige SAXS-Experimente und dielektrische Untersuchungen wurden jeweils bei unterschiedlichen Heizraten durchgeführt. Aus diesem Grund sind die ermittelten Temperaturen für Glasübergänge nicht direkt vergleichbar.*

4.8.9 Kraftmikroskopie

AFM-Aufnahmen von Höhen- und Phasenbildern dünner Polymerfilme wurden mit einem Nanoscope IIIa Microscope Dimension 3100 Scanning Force Microscope im tapping-Modus durchgeführt. Es wurden Silicium-Cantilever mit einer Federkonstante von 4 N/m verwendet (BudgetSensors Multi75), der Radius der Cantileverspitze betrug etwa 10 nm.

4.8.10 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Proben wurden vorwiegend als freitragende Filme präpariert und von diesen mittels Cryoultramikrotomie (EM/UC6 mit Kältekammer FC6 (Leica), Diamantmesser (Diatome)) bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ Dünnschnitte von ca. 80 nm angefertigt. Die Schnitte wurden mit einem DMSO/Wasser-Gemisch abgeschwemmt und auf TEM-Netzen stabilisiert. Zur Kontrastierung wurden diese für 3 h den Rutheniumtetroxid-haltigen Dämpfen einer frisch hergestellten Lösung aus Rutheniumtrichlorid in wässrigem Natriumhypochlorit (5 %) ausgesetzt. Die TEM-Untersuchung der Dünnschnitte erfolgte mit einem Gerät TEM LIBRA 200 MC der Firma Carl ZEISS mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV bei verschiedenen Vergrößerungen.

4.8.11 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Untersuchungen erfolgten mit einem AXIS ULTRA Spektrometer (Kratos Analytical, England) mit monochromatisierter Al $K\alpha_{1,2}$ Röntgenröhre mit einer Aufnahmeleistung von 300 W bei 20 mA. Die Bestimmung der kinetischen Energie der Photoelektronen erfolgte mit einem hemisphärischen Analysator mit konstanter Passenergie von 160 eV für Übersichtsspektren bzw. 20 eV für aufgelöste Spektren.

Eine Überkompensation der positiven Aufladung der Probe erfolgte durch eine Niederenergie-Elektronenquelle (Filament) in Verbindung mit einer magnetischen Immersionslinse in der Extraktions-Elektronenoptik. Alle Bindungsenergien (BE) wurden auf den C1s Peak für gesättigte Kohlenwasserstoffe mit einer Bindungsenergie von 285,00 eV bezogen.

Die Quantifizierung der Spektren erfolgte nach Untergrundabzug (Shirley) durch Integration der Peakflächen (Raw Area CPS) typischer Elementpeaks. Aus den Peakflächen wurden unter Berücksichtigung der experimentell bestimmten Empfindlichkeitsfaktoren (RSF) und der Spektrometer-Transmissionsfunktion (Tx.Function) die Atombrüche (Atomic Conc %) und die Massenbrüche (Mass Conc %) berechnet.

Energieaufgelöste Spektren wurden mittels Software-Routinen (Kratos Analytical, England) in strukturtypische Komponentenpeaks zerlegt. Freie Parameter des Fittings waren die Bindungsenergie, Höhe, Halbwertsbreite und das Gauss-Lorentz-Verhältnis der Komponentenpeaks.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit zum Thema *Funktionalisierte Alkylmethacrylat-Blockcopolymere als Template zur Darstellung geordneter Silica-Strukturen* befasst sich mit der Synthese von Alkylmethacrylat-Blockcopolymeren, der Charakterisierung ihrer chemischen Struktur und ihres Mikrophasenseparationsverhaltens sowohl im Festkörper als auch in dünnen Filmen. Grundlegendes Ziel der Arbeit war die Einführung funktioneller Gruppen in ein Alkylmethacrylat-Blockcopolymerensystem sowie die Evaluierung des Einflusses funktioneller Gruppen auf das Mikrophasenseparationsverhalten im Hinblick auf eine zukünftige Anwendung als Templat. Eine erste Einschätzung der Effektivität von funktionalisierten Diblockcopolymeren als Template für die Darstellung geordneter Silica-Strukturen über Sol-Gel-Reaktionen von Alkoxysilanen wurde angestrebt.

Es wurde das Diblockcopolymerensystem Poly(pentylmetacrylat-*b*-methylemethacrylat) PPMA-*b*-PMMA untersucht. Dieses wurde nach dem Mechanismus der anionischen Polymerisation dargestellt, um eine größtmögliche Kontrolle über Molmassen, Zusammensetzungen und Polydispersitäten ausüben zu können. Über die sequenzielle anionische Polymerisation von PMA und MMA bei -78 °C in THF wurden Blockcopolymere mit definierter Molmasse und Zusammensetzung und sehr engen Verteilungen von $M_w/M_n < 1,1$ erhalten.

Die Diblockcopolymere wurden nach verschiedenen Mechanismen mit funktionellen Gruppen ausgestattet. Als vielseitig modifizierbare und unter den gegebenen Bedingungen stabile funktionelle Gruppe wurde die Allylfunktion ausgewählt. Diese konnte durch Endcapping mit Allylbromid an das Kettenende des PMMA-Blockes der Diblockcopolymere angebunden werden. An den Kettenanfang des PPMA-Blockes konnte die Allylfunktion gebunden werden, indem anstelle des üblichen nichtfunktionellen Initiators *s*-Butyllithium für die anionische Polymerisation der Initiator Allyllithium verwendet wurde. Durch Kombination von funktionellem Initiator und funktionellem Endcapping wurden bifunktionelle Diblockcopolymere mit einer funktionellen Gruppe am Kettenanfang und einer funktionellen Gruppe am Kettenende erzeugt.

Multifunktionalisierte Blockcopolymerproben wurden ebenfalls durch anionische Polymerisation bei unveränderten Reaktionsbedingungen erhalten. Durch sequenzielle Polymerisation von PMA, Allylmethacrylat und schließlich MMA wurden Triblockcopolymere dargestellt, in denen der mittlere Block als eine Folge von funktionellen Gruppen betrachtet werden kann. Zwei weitere Typen von multifunktionalisierten Diblockcopolymeren wurden durch statistische Copolymerisation des Allylmethacrylates mit einem der beiden Alkylmethacrylate erhalten, in denen die funktionellen Gruppen nahezu statistisch verteilt über einen der beiden Blöcke vorliegen.

Alle Klassen von mono-, di- und multiallylfunktionalisierten Blockcopolymeren konnten durch Hydroborierung mit 9-BBN und anschließende Oxidation in mono-, di- und multihydroxyfunktionalisierte Blockcopolymere überführt werden. Die polymeranaloge Umsetzung der Hydroxyfunktion in eine Triethoxysilylfunktion konnte modellhaft an einem hydroxyfunktionalisierten PMMA durchgeführt werden.

Blockcopolymere mit einem zusätzlichen hydrophilen Block konnten durch Anbindung eines Polyethylenoxidblockes dargestellt werden. Triblockcopolymere der Struktur PEO-*b*-PMMA-*b*-PPMA waren auf dem Weg der kontrolliert radikalischen Polymerisation von PMA und MMA nach dem Mechanismus der ATRP mit einem Polyethylenoxid-Makroinitiator zugänglich.

Das Mikrophasenseparationsverhalten der Blockcopolymere wurde durch eine Kombination von analytischen Methoden wie SAXS, T-SAXS, GISAXS, TEM und AFM untersucht. Der Einfluss von Anzahl und Position der funktionellen Gruppen auf die Phasenseparation wurde geprüft.

Die dargestellten Blockcopolymere zeigen ein Mikrophasenseparationsverhalten, das weitgehend mit den bereits vorliegenden Ergebnissen übereinstimmt. Trotz des geringen Wechselwirkungsparameters von $\chi_{\text{PMA,MMA}} = 0,065$ tritt Phasenseparation auf, der Übergang von nichtgeordneter zu geordneter Phase (ODT) kann für einige wenige Diblockcopolymerproben geringer Molmasse über temperaturabhängige SAXS-Messungen verfolgt werden. Desweiteren werden für die ausführlich untersuchten Zusammensetzungen von 40 mol% PPMA vorwiegend lamellare Strukturen und im Bereich von 70 mol% PPMA hexagonale Zylindermorphologien beobachtet. Mit den synthetisierten Proben konnte das vorliegende experimentelle Phasendiagramm [107] erweitert und verifiziert werden.

Die Bulkmorphologien werden nicht durch die Anwesenheit von ein oder zwei funktionellen Gruppen der Allyl- oder Hydroxylfunktion beeinflusst. Sind deutlich mehr als zwei funktionelle Gruppen entlang der Blockcopolymerkette vorhanden, kann das Mikrophasenseparationsverhalten nicht mehr direkt mit dem der nichtfunktionalisierten Diblockcopolymere verglichen werden.

Für Blockcopolymere mit funktionellen Gruppen, die statistisch verteilt über einen der Alkylmethacrylatblöcke vorliegen, ist ein Vergleich prinzipiell möglich, da die Blockcopolymere sich grundsätzlich wie Diblockcopolymere verhalten. Die Phasenseparation ist schlechter ausgeprägt als in reinen Diblockcopolymeren, teilweise kann keine Phasenseparation festgestellt werden. Zum Teil kann dies auf vergrößerte Polydispersitäten und nachträgliche partielle Vernetzungsreaktionen zurückgeführt werden.

Durch den Einbau von deutlich mehr als zwei funktionellen Gruppen entlang der Kette wird eine Verstärkung der Tendenz zur Phasenseparation erreicht, wenn der effektive Wechselwirkungsparameter zwischen den Blöcken größer wird als im nichtfunktionalisierten Diblockcopolymeren. Sehr polare Gruppen wie Hydroxylfunktionen beeinflussen das Mikrophasenseparationsverhalten und die Morphologieausbildung der Alkylmethacrylat-Diblockcopolymere stärker als wenig polare Allylfunktionen.

In Triblockcopolymeren mit einem multiallyl- bzw. multihydroxylfunktionalisierten Mittelblock strebt das System einem dreiphasigen Zustand entgegen, der dem System wesentlich mehr Möglichkeiten zur Ausbildung regelmäßiger Strukturen bietet als ein zweiphasiger Zustand. Dasselbe gilt für Triblockcopolymere mit endständigem Polyethylenoxiblock.

Die experimentellen Befunde zum Phasenseparationsverhalten wurden mit theoretischen Phasendiagrammen verglichen, die für nichtfunktionalisierte Diblockcopolymere und Triblockcopolymere mit einem multiallyl- oder multihydroxylfunktionalisierten Mittelblock bzw. einer Polyethylenfunktionalität am Ende des PMMA-Blockes durch Meanfield-Kalkulation auf Basis der RPA simuliert wurden.

Das experimentell ermittelte Phasenseparationsverhalten der dargestellten Proben erfolgt im Einklang mit der berechneten Spinodalbedingung.

Unter Berücksichtigung der bereits vorliegenden sowie der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen neuen Ergebnisse zu Bulkmorphologien in nichtfunktionalisierten Diblockcopolymeren kann ein Bereich des Phasendiagrammes um 70 mol% PPMA eingegrenzt werden, in dem vorwiegend hexagonale PMMA-Zylinderstrukturen auftreten. Bei höheren

und geringeren PPMA-Gehalten werden ausschließlich lamellare Morphologien beobachtet. Bei sehr hohen Molmassen treten Strukturen auf, die möglicherweise in künftigen Arbeiten als kokontinuierlich identifiziert werden könnten. Für Comonomergehalte kleiner 17 mol% wurde vollständige Mischbarkeit der Diblockcopolymere beobachtet. Im Festkörper gelten diese Grenzen sowohl für nichtfunktionalisierte wie auch für mono- und difunktionalisierte Diblöcke.

Zum besseren Verständnis des Phasenseparationsverhaltens wurde das dynamische Relaxationsverhalten des Systems betrachtet. Zu diesem Zweck wurden Untersuchungen mittels dielektrischer Breitbandspektroskopie für drei Zusammensetzungen im Bereich der symmetrischen Lamellen, der hexagonalen Struktur und für nichtsymmetrische Lamellen im Bereich kleiner PMMA-Gehalte durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass lokale Beweglichkeiten in den untersuchten Blockcopolymeren gehemmt und kooperative Bewegungen der α -Relaxationsprozesse im PPMA-Block langsamer bzw. bei höheren Temperaturen und im glasartigen PMMA-Block schneller bzw. bei niedrigeren Temperaturen als in den jeweiligen Homopolymeren erfolgen.

Nach Untersuchung der Festkörpermorphologie von unmittelbar ausgefällten Proben und solchen Proben, die durch Tempern sowie durch langsames Eindampfen verdünnter Polymerlösungen dem Gleichgewicht angenäherten wurden, wurden nicht-, mono-, di- und multifunktionalisierte Blockcopolymere hinsichtlich ihrer Morphologieausbildung in dünnen Filmen untersucht. Prinzipiell finden sich in dünnen Filmen unter konstanten Dipcoating-Bedingungen (Siliciumwafern mit natürlicher Siliciumdioxidschicht, eine mit THF-Dampf angereicherte Atmosphäre und nur leicht variierte Auszugsgeschwindigkeiten zum Einstellen der Schichtdicke) dieselben Morphologien wie in Bulk. Durch die eingeschränkte Geometrie der Filme und Oberflächen- oder Grenzflächenenergie-differenzen der Polymerphasen mit Atmosphäre und Substrat kommt es in dicken Filmen zur Ausbildung von Strukturen, die parallel zur Siliciumwaferoberfläche ausgerichtet vorliegen, während in sehr dünnen Filmen mit Schichtdicken kleiner als die entsprechenden Bulkdomänenabstände laterale Strukturen erzwungen werden. Für zylindrische Morphologien ist der Einfluss der Filmdicke auf die Orientierung der Strukturen deutlicher als für symmetrische lamellare Morphologien.

Im Hinblick auf eine spätere Anwendung von nanostrukturierten Diblockcopolymeren wurden im Rahmen des Projektes verschiedene Ansätze verfolgt, für die nicht-, mono- und difunktionalisierte Diblockcopolymerproben der vorliegenden Arbeit von Projektpartnern eingesetzt wurden.

Beispielsweise wurde die Verwendung von Blockcopolymeren in nanostrukturierten Epoxidharzen am Politecnico Turin und die Erzeugung von porösen Oberflächen über Breath-Figure-Bildung auf nanostrukturierten Alkylmethacrylatoberflächen an der Universität von Modena und Reggio Emilia geprüft.

Besonders wichtig war in diesem Zusammenhang die Anwendung von Blockcopolymeren als Template zur Erzeugung geordneter Silica-Strukturen. An der Universität von Modena und Reggio Emilia wurde eine Dissertation zum Thema organisch-anorganischer Hybridmaterialien durch den Sol-Gel-Prozess angefertigt [182]. Die in der genannten Arbeit entwickelten Methoden für die Systeme PPMA-b-PMMA und PEO-b-PMMA wurden für die vorliegende Arbeit übernommen und für multifunktionalisierte Blockcopolymer-systeme weiterführend selbst untersucht.

Erste Untersuchungen zur Einschätzung der Templateigenschaften von Alkylmethacrylat-Blockcopolymeren in Silica-Sol-Gel-Reaktionen wurden an einigen multihydroxylfunktionalisierten Di- und Triblockcopolymeren und wenigen Polyäthylenoxid-Blockcopolymeren durchgeführt. Dazu wurde einer verdünnten Polymerlösung TEOS und wenig Salzsäure zugesetzt und die nach dem Dipcoating und einem anschließenden Temperprozess ausgebildete Filmmorphologie untersucht.

Die ersten vorliegenden Ergebnisse geben Grund zur Annahme, dass sowohl Poly(äthylenoxid)- als auch multihydroxylfunktionalisierte und nanostrukturierte Blockcopolymere in der Lage sind, die Ausbildung von Silica-Partikeln bei in-situ durchgeführten Sol-Gel-Reaktionen mit SiO_2 -Precursoren in eine Richtung zu lenken, eine chemische Anbindung von organischer und anorganischer Phase zu erzwingen und die Form der ausgebildeten Silica-Nanostrukturen durch die vorgegebene Diblockcopolymermorphologie zu beeinflussen. Tatsächlich ist es gelungen, Silica in geordneter Weise in die Zylindermorphologie von PPMA-b-PMMA-Diblockcopolymeren einzubinden.

Versuche, die organische Matrix durch Lösungsmittel oder im Fall der durch Funktionalisierung chemisch gebundenen Polymermatrizen beispielsweise durch Pyrolyse zu entfernen und die verbleibenden Silica-Strukturen hinsichtlich ihrer Form, vor allem aber hinsichtlich ihrer Porosität zu charakterisieren, werden zum Verständnis des Bildungsprozesses in einer bevorzugten Phase oder an deren Grenzfläche beitragen.

Die Steuerung der Silica-Partikelform kann allerdings nur dann tatsächlich gezielt erfolgen, wenn sowohl das Phasenverhalten als auch die Morphologiebildung zunächst für nichtfunktionalisierte Diblockcopolymere als auch für funktionalisierte Di- und Triblockstrukturen und schließlich für das Composit-System mit Silica-Precursor und verschiedenen Zwischenstufen mit jeweils unterschiedlichen Wechselwirkungen zu den Blockcopolymerphasen sowohl aus theoretischer Sicht verstanden als auch experimentell über eine größere Bandbreite nachgewiesen wurde.

Das in dieser Arbeit entwickelte Blockcopolymersystem ließe sich in Bezug auf seine chemische Struktur sehr leicht auf vielfältige Weise erweitern. Für multifunktionalisierte Blockcopolymere bietet sich eine vielfältige Bandbreite von Variationen hinsichtlich Zusammensetzung, Molmasse und Verteilung von funktionellen Gruppen über beliebige Positionen entlang der Polymerkette sowohl innerhalb der drei für die vorliegende Arbeit gewählten Klassen von Di- und Triblockstrukturen als auch außerhalb dieser. Es wurde gezeigt, dass die eingebauten Allylfunktionen grundsätzlich in der Lage sind, Vernetzungsreaktionen einzugehen, die u. U. ähnlich wie Vernetzungsreaktionen durch anorganische Vernetzer steuerbar sind und zu definierten Nanogelstrukturen umgesetzt werden könnten. Außerdem bieten Kohlenstoffdoppelbindungen Angriffspunkte für eine Vielzahl von polymeranalogen Umsetzungen, so dass bei geschickter Synthesestrategie aus allylfunktionalisierten Blockcopolymeren ein Pool von unterschiedlich funktionalisierten Blockcopolymeren darstellbar ist.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit zeigen, dass eine Anbindung funktioneller Gruppen an das Alkylmethacrylat-Blockcopolymere unter den gewählten Bedingungen mit guter Kontrolle über Anzahl und Position der Gruppen entlang der Kette grundsätzlich möglich ist. Der Einfluss der erzeugten funktionellen Gruppen auf das Mikrophasenseparationsverhalten des Blockcopolymersystems wurde eingeschätzt und wird in künftigen Arbeiten zum Verständnis der Strukturbildung in organisch/anorganischen Hybridmaterialien beitragen.

6 Summary and outlook

The present study on *functionalized alkyl methacrylate block copolymers for the creation of ordered silica structures* deals with the synthesis of alkyl methacrylate block copolymers, the characterization of their chemical structure and the microphase separation behaviour in bulk and thin films. The main objective of this work was the attachment of functional groups to an alkyl methacrylate diblock copolymer system and the investigation of the impact of functional groups on the phase separation behavior. A first evaluation of the ability of functionalized block copolymer structures to act as a templating material regarding silica formation in sol-gel synthesis was aspired.

The diblock copolymer system of poly(pentyl methacrylate-*b*-methyl methacrylate) (PPMA-*b*-PMMA) was chosen. It was synthesized following the mechanism of anionic polymerization to achieve effective control over molar mass, composition and polydispersity. Via sequential anionic polymerization of pentyl methacrylate (PMA) and methyl methacrylate (MMA) in THF at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ well defined block copolymers with predicted molar masses and compositions and very low polydispersities smaller than 1.1 were received.

Diblock copolymers were equipped with functional groups by different mechanisms. The allyl functionality was chosen for a versatily modifiable functional group stable under the applied conditions and attached to the terminal chain end of the PMMA block by end-capping the living polymer chain ends with allyl bromide. The head of the PPMA chain was functionalized by using allyl lithium instead of the common *s*-butyl lithium initiator for anionic polymerization. By combining functional initiation and endcapping, bifunctional diblock copolymers with an allyl group at the head of the PPMA-chain as well as at the end of the PMMA chain were synthesized.

Furthermore multifunctionalized block copolymers were produced by anionic polymerization without changing reaction conditions. By sequential anionic polymerization of PMA, allyl methacrylate and finally MMA, triblock copolymers were obtained with consecutive functional groups in the middle block. Two more classes of multifunctionalized block copolymers were synthesized by random copolymerization of allyl methacrylate with one of the respective alkyl methacrylates. Hence block copolymers with functional groups randomly distributed in one of the two blocks were produced.

All types of mono-, di- and multiallylfunctionalized block copolymers were transformed into mono-, di- and multihydroxylfunctionalized block copolymers by hydroboration and subsequent oxidation. The polymer-analogue reaction of hydroxyl groups to triethoxysilane functions was carried out exemplarily for hydroxyl terminated PMMA.

Block copolymers with an additional hydrophilic block were received by the attachment of a poly(ethylene oxide) (PEO) chain. Triblock copolymers of the structure PEO-*b*-PMMA-*b*-PPMA were approached by the controlled radical polymerization mechanism of ATRP via PEO macroinitiators.

The microphase separation behavior of the block copolymers was investigated by a combination of methods such as SAXS, T-SAXS, GISAXS, TEM and AFM. The influence of number and position of functional groups along the chain was examined.

The block copolymers synthesized show a microphase separation behavior in accordance to previous results. Despite the low value of the Flory-Huggins interaction parameter $\chi_{\text{PMA,MMA}} = 0,065$ phase separation occurred and the transition from the ordered to the disordered state (ODT) was followed for a few samples with low molecular mass by temperature dependant SAXS. Samples within the extensively investigated composition

range of 40 mol% PPMA predominantly show lamellar morphologies, while for samples around 70 mol% of PPMA mainly hexagonally packed cylinders were observed. Including the obtained samples the experimental phase diagram [107] was upgraded and verified.

Bulk morphologies are not influenced by the presence of one or two allyl or hydroxyl groups. In case of considerably more than two functional groups attached to the block copolymer chain the microphase separation behavior of nonfunctionalized and functionalized block copolymers cannot be compared directly.

A general comparison is possible for those block copolymers having functional groups randomly distributed along the chain of one of the two methacrylic blocks, since these show the principal behavior of diblock copolymers. Their phase separation becomes less pronounced than in pure diblock copolymers, sometimes cannot be detected. To some extent this observation may be referred to increased polydispersities and partial crosslinking.

If considerably more than two groups were attached to the block copolymer chain, the tendency towards phase separation increased in case of an increasing value of the effective interaction parameter compared to nonfunctionalized diblock copolymers. Microphase separation behavior and morphology formation are more affected by highly polar groups such as the hydroxyl function than by less polar groups like the allyl function. In triblock copolymers with a middle block of successive allyl or hydroxyl functions the system tends to form a three phase system which offers much more possibilities regarding the formation of ordered structures. This is also valid in triblock copolymers with a terminal PEO block.

Experimental results of phase separation were compared to theoretical phase diagrams, which were calculated by a mean field approach for nonfunctionalized diblock and triblock copolymers with multiallyl- or multihydroxylfunctionalized middle block as well as terminal PEO block based on RPA.

The experimental results are in good accordance with the simulated spinodal condition.

Taking into account former and new results concerning bulk morphologies of nonfunctionalized diblock copolymers, a region around 70 mol% of PPMA in the phase diagram can be circumscribed in which predominantly hexagonally packed PMMA cylinders are observed, while block copolymers with higher and lower contents of PPMA exclusively show lamellar morphologies. For very high molar masses structures are observed which may be identified as cocontinuous structures in future work. Comonomer contents lower than 17 mol% cause complete miscibility of the block copolymers. For bulk samples the limits described are valid for nonfunctionalized as well as mono- and difunctionalized diblock copolymers.

To increase the understanding of microphase separation processes, the dynamic relaxation behavior of the system was investigated. Therefore samples with some compositions resulting in symmetric lamellae, cylindric structures and asymmetric lamellae with low PMMA content were examined by broadband dielectric spectroscopy. It was shown that local movements of the block copolymer system were decelerated in general, cooperative dynamics of the α processes were slowed down for the fluent PPMA block while they were accelerated for the glassy PMMA block.

After bulk morphology investigation of samples as precipitated and of those converged to the equilibrium state by annealing or very slow solvent evaporation, thin films of non-, mono-, di- and multifunctionalized block copolymers were prepared. Under constant conditions of dipcoating (silicon wafer with natural silicon dioxide layer, THF enriched

atmosphere and slightly altered velocities to adapt film thicknesses) in principal thin films develop the same morphologies as in the bulk state. Due to the confined geometry of a thin film and interfacial energy differences of polymer phases towards atmosphere and substrate thick films tend to form structures oriented parallel to the wafer surface, while in thin films with thicknesses lower than the respective bulk domain spacing lateral structures are constraint. For cylindrical morphologies the impact of film thickness is more obvious than in symmetric lamellar structures.

With respect to a possible application of nanostructured diblock copolymers different approaches were taken by project partners using non-, mono- and difunctionalized block copolymers of the present study. For example diblock copolymers were used in nanostructured epoxy resins at Polytecnico Turin to increase scratch resistance. Nanostructured block copolymer surfaces were applied at the university of Modena and Reggio Emilia to induce breath figure formation for the creation of porous surfaces.

Remarkable in this context was the application of block copolymers as template for the creation of ordered silica structures. A doctoral dissertation on organic/inorganic hybrid materials by sol-gel process was prepared in Modena [182]. Methods for the systems of PPMA-b-PMMA and PEO-b-PMMA developed in this thesis were adopted to the present study and further investigated on multifunctionalized block copolymer systems.

First investigations aiming at the evaluation of the templating abilities of alkyl methacrylate block copolymers in silica sol-gel reactions were carried out with multihydroxy-functionalized di- and triblock copolymers and some PEO block copolymers.

For this purpose TEOS and hydrochloric acid were added to a dilute solution of polymer in THF, and after dipcoating and proper annealing the resulting film morphology was investigated.

Preliminary results give reason to the expectation of PEO-functionalized as well as multihydroxyfunctionalized nanostructured di- and triblock copolymers being able to direct the formation of silica nanoparticles in sol-gel reactions carried out in situ with silica precursors, enforcing the chemical bonding between organic and inorganic phases and influencing the shape of silica nanostructures by the default block copolymer nanostructure. Indeed silica was incorporated successfully into the cylindrical structure of PPMA-b-PMMA diblock copolymers.

Experiments on removing the organic matrix by solvent or in case of chemical bonding due to functionalization e. g. by pyrolysis to investigate shape and porosity of the remaining silica structures will increase the understanding of the silica formation process inside a preferential phase or at the interface of the block copolymers.

Nevertheless, the silica particle shape can be tailored deliberately only if phase separation behavior and morphology evolution in nonfunctionalized diblock copolymers at first, for functionalized di- and triblock copolymers in a second step and finally also for the composite system containing silica precursor and several derivatives thereof with nonuniform interactions towards block copolymer phases are well understood from the theoretical point of view as well as experimental proof needs to be given over a broader range.

The block copolymer system developed in the present study easily can be extended manifoldly regarding the chemical structure of the polymer. In the case of multifunctionalized block copolymers a tremendous variety of different products can be obtained by modulation of composition, molar mass and especially distribution of functional groups to any position along the polymer chain far beyond the limits of the three

classes of multifunctionalized di- and triblockstructures chosen for this thesis. It was shown that allyl functions incorporated inherently are able to undergo crosslinking reactions, which may be controlled similarly to network formations by inorganic crosslinkers and may result in defined nanogel structures. Furthermore carbon doublebonds are open to attacks for various polymer-analogue reactions hence offering the possibility of creating a pool of differently functionalized block copolymers from a single sample of allylfunctionalized block copolymer.

The results of the present study basically prove a feasibility of the binding of functional groups to alkyl methacrylate block copolymer chains with high control over number and position of functional groups along the polymeric chain. The impact of functional groups on the microphase separation behavior of the block copolymer system was evaluated and will increase the understanding of structure formation in organic/inorganic hybrid materials of future work.

Anhang

Skripte zur Erzeugung von Dreiecks-Phasendiagrammen über das freie Grafikprogramm GNUplot 4.2.4 [186].

Original-Skript von Dr. Peter Friedel verändert übernommen aus [187].

```
# set terminal gif medium size 640,480                                ← Anfang „Dreiecksdiagrammaufbau“
set bmargin 3
set lmargin 3
set rmargin 3
set tmargin 3
set size ratio 0.866
set yrange [0:0.866]
set xrange [0:1]
set noborder
set xtics
set noytics
set xlabel 'N'
set style line 1 lt 1 lw 3 pt -1 ps 1
set style line 2 lt 5 lw 1 pt -1 ps 1
# x
set arrow 1 from 0,0 to 1, 0.0 nohead linestyle 1
set arrow 2 from 0.1,0 to 0.55, 0.779 nohead linestyle 2
set arrow 3 from 0.2,0 to 0.60, 0.693 nohead linestyle 2
set arrow 4 from 0.3,0 to 0.65, 0.606 nohead linestyle 2
set arrow 5 from 0.4,0 to 0.70, 0.520 nohead linestyle 2
set arrow 6 from 0.5,0 to 0.75, 0.433 nohead linestyle 2
set arrow 7 from 0.6,0 to 0.80, 0.346 nohead linestyle 2
set arrow 8 from 0.7,0 to 0.85, 0.260 nohead linestyle 2
set arrow 9 from 0.8,0 to 0.90, 0.173 nohead linestyle 2
set arrow 10 from 0.9,0 to 0.95, 0.0866 nohead linestyle 2
# z
set arrow 11 from 1, 0 to 0.50, 0.866 nohead linestyle 1
set arrow 12 from 0.95, 0.0866 to 0.05, 0.0866 nohead linestyle 2
set arrow 13 from 0.90, 0.173 to 0.10, 0.173 nohead linestyle 2
set arrow 14 from 0.85, 0.260 to 0.15, 0.260 nohead linestyle 2
set arrow 15 from 0.80, 0.346 to 0.20, 0.346 nohead linestyle 2
set arrow 16 from 0.75, 0.433 to 0.25, 0.433 nohead linestyle 2
set arrow 17 from 0.70, 0.520 to 0.30, 0.520 nohead linestyle 2
set arrow 18 from 0.65, 0.606 to 0.35, 0.606 nohead linestyle 2
set arrow 19 from 0.60, 0.693 to 0.40, 0.693 nohead linestyle 2
set arrow 20 from 0.55, 0.779 to 0.45, 0.779 nohead linestyle 2
# y
set arrow 21 from 0.50, 0.866 to 0,0 nohead linestyle 1
set arrow 22 from 0.05, 0.0866 to 0.1,0 nohead linestyle 2
set arrow 23 from 0.10, 0.173 to 0.2,0 nohead linestyle 2
set arrow 24 from 0.15, 0.260 to 0.3,0 nohead linestyle 2
set arrow 25 from 0.20, 0.346 to 0.4,0 nohead linestyle 2
set arrow 26 from 0.25, 0.433 to 0.5,0 nohead linestyle 2
set arrow 27 from 0.30, 0.520 to 0.6,0 nohead linestyle 2
set arrow 28 from 0.35, 0.606 to 0.7,0 nohead linestyle 2
set arrow 29 from 0.40, 0.693 to 0.8,0 nohead linestyle 2
set arrow 30 from 0.45, 0.779 to 0.9,0 nohead linestyle 2                                # ← Ende „Dreiecksdiagrammaufbau“

# plot "<awk '{print ($1+2*$3)/(2*($1+$2+$3)), 1.732*$1/(2*($1+$2+$3))}' data.dat" t 'data' w p pt 7
set hidden3d
set view 52,10,1,1
set label 'MMA' at 0, -0.03 center
set label 'PMA' at 1, -0.03 center
set label 'ETO' at 0.5, 0.886 center
set output 'ABC-2008-11-12-ETO-MMA-PMA-spinodale-10.gif'
splot [*:~][*:~][0:1000]"ABC-2008-11-12-ETO-MMA-PMA-spinodale.dat" u 4:5:6 t 'N' w l
unset label
set label 'AMA' at 0, -0.03 center
set label 'MMA' at 1, -0.03 center
set label 'PMA' at 0.5, 0.886 center
set output 'ABC-2008-11-12-PMA-AMA-MMA-spinodale-10.gif'
splot [*:~][*:~][0:500]"ABC-2008-11-12-PMA-AMA-MMA-spinodale.dat" u 4:5:6 t 'N' w l
unset label
set label 'HMA' at 0, -0.03 center
set label 'MMA' at 1, -0.03 center
set label 'PMA' at 0.5, 0.886 center
set output 'ABC-2008-11-12-PMA-HMA-MMA-spinodale-10.gif'
splot [*:~][*:~][0:50]"ABC-2008-11-12-PMA-HMA-MMA-spinodale.dat" u 4:5:6 t 'N' w l
```

Abb. 104: Phasendiagramme für die Blockcopolymere PPMA-PAImMA-PPMA und PPMA-PHmMA-PMMA.

```
# plot "<awk '{print ($1+2*$3)/(2*($1+$2+$3)), 1.732*$1/(2*($1+$2+$3))}' data.dat" t 'data' w p pt 7
set hidden3d
set view 52,10,1,1
set label 'AMA' at 0, -0.03 center
```

```
set label 'MMA' at 1, -0.03 center
set label 'PMA' at 0.5, 0.886 center
set output 'ABC-2008-11-12-PMA-AMA-MMA-spinodale-10.gif'
splot [*:~][*:~][0:500]"ABC-2008-11-12-PMA-AMA-MMA-spinodale.dat" u 4:5:6 t 'N' w l
unset label#
```

PMA-AMA-MMA-2**"Dreiecksdiagrammaufbau"**

```
# plot "<awk '{print ($1+2*$3)/(2*($1+$2+$3)), 1.732*$1/(2*($1+$2+$3))}' data.dat" t 'data' w p pt 7
set hidden3d
set view 52,130,1,1
set label 'AMA' at 0, -0.03 center
set label 'MMA' at 1, -0.03, -200 center
set label 'PMA' at 0.5, 0.886 center
set output 'ABC-2008-11-12-PMA-AMA-MMA-spinodale-130.gif'
splot [*:~][*:~][0:2000]"ABC-2008-11-12-PMA-AMA-MMA-spinodale.dat" u 4:5:6 t 'N' w l
unset label#
```

PMA-AMA-MMA-3**"Dreiecksdiagrammaufbau"**

```
# plot "<awk '{print ($1+2*$3)/(2*($1+$2+$3)), 1.732*$1/(2*($1+$2+$3))}' data.dat" t 'data' w p pt 7
set hidden3d
set view 52,250,1,1
set label 'AMA' at 0, -0.03, -200 center
set label 'MMA' at 1, -0.03 center
set label 'PMA' at 0.5, 0.886, -100 center
set output 'ABC-2008-11-12-PMA-AMA-MMA-spinodale-250.gif'
splot [*:~][*:~][0:2000]"ABC-2008-11-12-PMA-AMA-MMA-spinodale.dat" u 4:5:6 t 'N' w l
unset label#
```

PMA-HMA-MMA-1**"Dreiecksdiagrammaufbau"**

```
# plot "<awk '{print ($1+2*$3)/(2*($1+$2+$3)), 1.732*$1/(2*($1+$2+$3))}' data.dat" t 'data' w p pt 7
set hidden3d
set view 52,10,1,1
set label 'HMA' at 0, -0.03, -10 center
set label 'MMA' at 1, -0.03 center
set label 'PMA' at 0.5, 0.886 center
set output 'ABC-2008-11-12-PMA-HMA-MMA-spinodale-10.gif'
splot [*:~][*:~][0:200]"ABC-2008-11-12-PMA-HMA-MMA-spinodale.dat" u 4:5:6 t 'N' lt rgb "blue" pt 0 w l
unset label#
```

PMA-HMA-MMA-2**"Dreiecksdiagrammaufbau"**

```
# plot "<awk '{print ($1+2*$3)/(2*($1+$2+$3)), 1.732*$1/(2*($1+$2+$3))}' data.dat" t 'data' w p pt 7
set hidden3d
set view 52,130,1,1
set label 'HMA' at 0, -0.03 center
set label 'MMA' at 1, -0.03, -20 center
set label 'PMA' at 0.5, 0.886, -2 center
set output 'ABC-2008-11-12-PMA-HMA-MMA-spinodale-130.gif'
splot [*:~][*:~][0:200]"ABC-2008-11-12-PMA-HMA-MMA-spinodale.dat" u 4:5:6 t 'N' lt rgb "blue" pt 0 w l
unset label#
```

PMA-HMA-MMA-3**"Dreiecksdiagrammaufbau"**

```
# plot "<awk '{print ($1+2*$3)/(2*($1+$2+$3)), 1.732*$1/(2*($1+$2+$3))}' data.dat" t 'data' w p pt 7
set hidden3d
set view 52,250,1,1
set label 'HMA' at 0, -0.03 center
set label 'MMA' at 1, -0.03 center
set label 'PMA' at 0.5, 0.886, -10 center
set output 'ABC-2008-11-12-PMA-HMA-MMA-spinodale-250.gif'
splot [*:~][*:~][0:200]"ABC-2008-11-12-PMA-HMA-MMA-spinodale.dat" u 4:5:6 t 'N' lt rgb "blue" pt 0 w l
unset label#
```

Abb. 105: Vergleichende Darstellung beider Phasendiagramme für die Blockcopolymere PPMA-PAImMA-PMMA (obere Fläche) und PPMA-PHpmMA-PMMA (untere Fläche) mit experimentellen Ergebnissen

"Dreiecksdiagrammaufbau"

```
# plot "<awk '{print ($1+2*$3)/(2*($1+$2+$3)), 1.732*$1/(2*($1+$2+$3))}' data.dat" t 'data' w p pt 7
set hidden3d
set view 60,250,1,1
set label 'AMA' at 0, -0.03, -100 center textcolor rgb "red"
set label 'MMA' at 1, -0.03, -100 center textcolor rgb "red"
set label 'PMA' at 0.5, 0.886, -100 center textcolor rgb "red"
```

```

set label 'HMA' at 0, -0.03, -200 center textcolor rgb "blue"
set label 'MMA' at 1, -0.03, -200 center textcolor rgb "blue"
set label 'PMA' at 0.5, 0.886, -200 center textcolor rgb "blue"
set format cb "%.01t*10^{%T}"
set samples 40, 40
set isosamples 40, 40
splot [*:~][*:~][0:1000]"ABC-2008-11-12-PMA-AMA-MMA-spinodale.dat" u 4:5:6 t 'N-PMA-AMA-MMA' w lines
palette,"ABC-2008-11-12-PMA-HMA-MMA-spinodale.dat" u 4:5:6 t 'N-PMA-HMA-MMA' w lines palette,
>DataTriblockies.dat" u 4:5:6 t 'N' with boxes linewidth 8 linecolor rgb "grey"
unset label#

```

Abb. 106: Phasendiagramme für die Triblockcopolymere PEO-PMMA-PPMA aus drei Perspektiven.

ETO-MMA-PMA-1

"Dreiecksdiagrammaufbau"

```

# plot "<awk '{print ($1+2*$3)/(2*($1+$2+$3)), 1.732*$1/(2*($1+$2+$3))}' data.dat" t 'data' w p pt 7
set hidden3d
set view 52,10,1,1
set label 'MMA' at 0, -0.03 center
set label 'PMA' at 1, -0.03 center
set label 'ETO' at 0.5, 0.886 center
set output 'ABC-2008-11-12-ETO-MMA-PMA-spinodale-10.gif'
splot [*:~][*:~][0:3000]"ABC-2008-11-12-ETO-MMA-PMA-spinodale.dat" u 4:5:6 t 'N' lt rgb "dark-blue" pt 0 w l
unset label#

```

ETO-MMA-PMA-2

"Dreiecksdiagrammaufbau"

```

set view 52,130,1,1
set label 'MMA' at 0, -0.03 center
set label 'PMA' at 1, -0.03, -200 center
set label 'ETO' at 0.5, 0.886 center
set output 'ABC-2008-11-12-ETO-MMA-PMA-spinodale-130.gif'
splot [*:~][*:~][0:3000]"ABC-2008-11-12-ETO-MMA-PMA-spinodale.dat" u 4:5:6 t 'N' lt rgb "dark-blue" pt 0 w l
unset label#

```

ETO-MMA-PMA-3

"Dreiecksdiagrammaufbau"

```

set view 52,250,1,1
set label 'MMA' at 0, -0.03 center
set label 'PMA' at 1, -0.03 center
set label 'ETO' at 0.5, 0.886 center
set output 'ABC-2008-11-12-ETO-MMA-PMA-spinodale-250.gif'
splot [*:~][*:~][0:3000]"ABC-2008-11-12-ETO-MMA-PMA-spinodale.dat" u 4:5:6 t 'N' lt rgb "dark-blue" pt 0 w l
unset label#

```

Abb. 107: Phasendiagramme für die Triblockcopolymere PEO-PMMA-PPMA (untere Fläche) und für ein Blend aus Diblock-Precursor PEO-PMMA und Triblock PEO-PMMA-PPMA (obere Fläche) mit experimentellem Ergebnis.

"Dreiecksdiagrammaufbau"

```

# plot "<awk '{print ($1+2*$3)/(2*($1+$2+$3)), 1.732*$1/(2*($1+$2+$3))}' data.dat" t 'data' w p pt 7
set hidden3d
set view 80,20,1,1
set label 'MMA' at 0, -0.03 center
set label 'PMA' at 1, -0.03 center
set label 'ETO' at 0.5, 0.886 center
set output 'ABC-2008-11-12-ETO-MMA-PMA-spinodale-10.gif'
splot [*:~][*:~][0:3000] "ABC-2008-11-12-ETO-MMA-PMA-spinodale.dat" u 4:5:6 t 'N-ETO-MMA-PMA' with lines palette,
>DataETOTriblockies.txt" u 4:5:6 t 'N' with boxes linewidth 8 linecolor rgb "grey",
"blend-ETO_MMA_AB_linear-ETO_MMA_PMA_ABC_linear-2009-03-09_1" u 4:5:9 with lines palette
unset label#

```

Die Datensätze

ABC-2008-11-12-ETO-MMA-PMA-spinodale.dat
 ABC-2008-11-12-PMA-AMA-MMA-spinodale.dat
 ABC-2008-11-12-PMA-HMA-MMA-spinodale.dat und
 blend-ETO_MMA_AB_linear-ETO_MMA_PMA_ABC_linear-2009-03-09_1.dat

wurden auf Grundlage der in Tab. 16 zusammengestellten Löslichkeitsparameter und molaren Volumina bzw. aus den daraus ermittelten χ -Parametern erzeugt und sind aus Platzgründen hier nicht wiedergegeben.

Literaturübersicht

- [1] J. C. Salamone, *Polymeric Materials Encyclopedia*
- [2] A. P. Plochocki, *Polymer Blends*, Vol. 2, D. R. Paul and S. Newman, Eds., Academic, New York, **1978**, 319
- [3] S. Datta, D. S. Lohse, *Polymeric Compatibilizers*, Hanser Publishers, New York, **1996**
- [4] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, **1956**, 2656 –2657; M. Szwarc, *Nature* **176**, **1956**, 1168 –1169
- [5] H. L. Hsieh, R. P. Quirk, *Anionic Polymerization, Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, **1996**
- [6] W. J. Burlant, A. S. Hoffman, *Block and Graft Polymers*, Reinhold, New York, **1960**; L. J. Fetters, *J. Polym. Sci. C*, **26**, **1969**, 1 – 35; K. Hong, D. Uhrig, J. W. Mays, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **4**, **1999**, 531 – 538
- [7] F. S. Bates, G. H. Frederickson, *Physics Today* **2**, **1999**, 32 – 38
- [8] H. Hendus, K.-H. Illers, E. Ropte, *Kolloid-Zeit. u. Zeit. f. Polymere*, Bd. 216 – 217, **1967**, 110 – 119
- [9] R. Magerle, *Phys. Rev. Lett.* **85**, **2000**, 2749
- [10] R. Keska, *Dissertation*, Technische Universität Dresden **2006**
- [11] N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, H. Iatrou, *Block Copolymers I*, V. Abetz, Ed., *Adv. Polym. Sci.* **189**, **2005**, 1 – 124
- [12] N. Hadjichristidis, S. Pispas, H. Iatrou, M. Pitsikalis, *Current Organic Chemistry* **6**, **2002**, 155 – 176; T. P. Lodge, *Macromol. Chem. Phys.* **204**, **2003**, 265 – 273
- [13] N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas, *Block Copolymers, Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*, Wiley **2003**
- [14] P. Rempp, E. Franta, J.-E. Herz, *Macromolecular engineering by anionic methods*, *Adv. Polym. Sci.* **86**, **1988**, 145 – 173; M. Hillmayr, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **4**, **1999**, 559 – 564
- [15] L. Z. Rogovina, G. L. Slonimskii, *Russ. Chem. Rev.* **46**, **1977**, 988 – 1006; M. Pitsikalis, S. Pispas, J. W. Mays, N. Hadjichristidis, *Nonlinear Block Copolymer Architectures*, *Adv. Polym. Sci.* **135**, **1998**, 1 – 137
- [16] Lecommandoux, *Macromolecules* **37**, **2004**, 1843
- [17] D. Pospiech, *Habilitation*, TU Dresden **1999**
- [18] T. Yokozawa, A. Yokoyama, *Prog. Polym. Sci.* **32**, **2007**, 147 – 172
- [19] B. Voit, *Angew. Chemie* **2000**, 112, 19, 3549; T. Yokozawa, H. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, **1999**, 11573 – 11574
- [20] R. P. Quirk, B. Lee, *Polymer International* **24**, **4**, **1991**, 359 – 367; O. W. Webster, *Science* **251**, **1991**, 887 - 893
- [21] L. J. Fetters, J. I. Fetters, Monodisperse Polymers, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., Wiley: New York, Vol. 10, **1987**, 19
- [22] D. Uhrig, J. W. Mays, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **43**, **2005**, 6179 – 6222
- [23] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. Pispas, M. Pitsikalis, *J. Polym. Sci. A : Polym. Chem.* **38**, **18**, **2000**, 3211 – 3234
- [24] J. Roovers, P. M. Toporowski, *Macromolecules* **16**, **6**, **1983**, 843 - 849
- [25] Avgeropoulos, http://www.materials.uoi.gr/polymers/assets/pics/lab%20pics/syskeues_simpolimerismou_PS-b-PI.jpg
- [26] S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg, G. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, **9**, **1954**, 2597-2598
- [27] D. Baskaran, *Prog. Polym. Sci.* **28**, **2003**, 521–581
- [28] D. E. Bergbreiter, J. R. Blanton, R. Chandran, M. D. Hein, K.-J. Huang, D. R. Treadwell, S. A. Walker, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **27**, **1989**, 4205
- [29] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.*, **21**, **12**, **1988**, 456-463
- [30] F. G. Bordwell, H. E. Fried, *J. Org. Chem.*, **46**, **22**, **1981**, 4327-4331
- [31] C. Eaborn, W. Stancyk, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1984**, 2099 – 2103

- [32] K. Hong, D. Uhrig, J. W. Mays, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **4**, **1999**, 531 – 538
- [33] T. Zundel, J. Baran, M. Mazurek, J. S. Wang, R. Jerome, P. Teyssie, *Macromolecules* **31**, **1998**, 2724
- [34] M. Swarc, *Adv. Polym. Sci.* **49**, **1983**, 1 – 177
- [35] W. E. Goode, F. H. Dwens, W. L. Meyers, *J. Polym. Sci.* **47**, **1960**, 75 – 89
- [36] R. Fayt, R. Forte, C. Jacobs, R. Jerome, T. Ouhadi, P. Teyssie, S. K. Varshney, *Macromolecules* **20**, **1987**, 1442 – 1444
- [37] L. Lochmann, J. Kolařík, D. Doskočilová, S. Vozka, J. Trekoval, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **17**, **6**, **1979**, 1727 – 1737
- [38] S. K. Varshney, R. Jerome, P. Bayard, C. Jacobs, R. Fayt, P. Teyssie, *Macromolecules* **25**, **1992**, 4457 – 4463; J. Marchal, Y. Gnanou, M. Fontanille, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **107**, **1996**, 27
- [39] T. Kitayama, N. Fujimoto, K. Hatada, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **67**, **1993**, 137; T. Kitayama, T. Shinozaki, T. Sakamoto, M. Yamamoto, K. Hatada, *Makromol. Chem., Suppl.* **15**, **1989**, 1027; T. Kitayama, T. Hirano, Y. Zhang, K. Hatada, *Macromol. Symp.* **107**, **1996**, 297
- [40] H. Hückstedt, V. Abetz, R. Stadler, *Macromol. Rapid Commun.* **17**, **1996**, 599 – 606
- [41] Applications of 1,1-Diphenylethylene Chemistry in Anionic Synthesis of Polymers with Controlled Structures, R. P. Quirk et al., *Advances in Polymer Science* **153**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2000**
- [42] A. Hirao, K. Inoue, T. Higashihara, *Macromol. Symp.* **240**, **2006**, 31 – 40; P. Dumas, C. Delaite, G. Hurtrez, *Macromol. Symp.* **183**, **2002**, 29 – 33
- [43] N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, H. Iatrou, *Synthesis of Block Copolymers*, *Adv. Polym. Sci.* **189**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2005**
- [44] C. Cheng, N.-L. Yang, *Macromol. Rapid Commun.* **26**, **2005**, 1395 – 1399
- [45] N. Meyer, M. N. Eddine, C. Delaite, G. Hurtrez, P. Dumas, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.*, **41**, **2003**, 3329 – 3335
- [46] K. Hong, D. Uhrig, J. Mays, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **4**, **1999**, 531 – 538
- [47] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, **6**, **1940**, 1561– 1565
- [48] C. A. Wurtz, *Ann. Chim.* **3**, **1863**, 330
- [49] F. E. Bailey, J. V. Koleske, *Alkylene Oxides and Their Polymers*, CRC Press, **1991**
- [50] H. Kazama, K. Imai, *Poly. Plast. Technol. Eng.* **28**, **2**, **1989**, 109
- [51] A. J. Parker, *Q. Rev. Chem. Soc.* **16**, **1962**, 163 – 187; H. O. House, V. Kramar, *J. Org. Chem.* **27**, **12**, **1962**, 4146 – 4149
- [52] J. Jagur-Grodzinski, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **40**, **2002**, 2116 – 2133
- [53] I. Fallais, J. Devaux, R. Jérôme, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **38**, **2000**, 1618 – 1629
- [54] R. P. Quirk, J. Yin, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **30**, **1992**, 2349 – 2355; R. Milner, R. N. Young, A. R. Luxton, *Polymer* **24**, **1983**, 543 – 546
- [55] J. Li, M. Gautier, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **38**, **2000**, 3711 – 3721
- [56] P. Beak, B. J. Kokko, *J. Org. Chem.* **47**, **1982**, 2822 – 2823
- [57] T. Mizawa, K. Takenaka, T. Shiomi, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **37**, **1999**, 3464– 3472
- [58] R. J. Southward, C. I. Lindsay, Y. Didier, P. T. McGrail, D. J. Hourston, *Am. Chem. Soc. Symp. Series* **696**, **1998**, 291 – 303; B. C. Anderson, G. D. Andrews, P. Arthur, H. W. Jacobson, L. R. Melby, A. J. Playtis, W. H. Sharkey, *Macromolecules* **14**, **1981**, 1601 – 1603
- [59] M. A. Peters, A. M. Belu, R. W. Linton, L. Dupray, T. J. Meyer, J. M. DeSimone, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, **1995**, 3380 – 3388

- [60] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, M. Pitsikalis, J. Mays, *Prog. Polym. Sci.* **31**, **2006**, 1068 – 1132
- [61] N. Hadjichristidis, S. Pispas, H. Iatrou, M. Pitsikalis, *Current Organic Chemistry* **6**, **2002**, 155 – 176
- [62] E. T. B. Al-Takrity, A. D. Jenkins, D. R. M. Walton, *Makromol. Chem.* **191**, **1990**, 3077 – 3080; W. R. Winchester, W. Bauer, P. v. Ragué Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 177 – 179; C. S. Johnson, M. A. Weiner, J. S. Waugh, D. Seyfarth, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, **6**, **1961**, 1306
- [63] B. C. Anderson, G. D. Andrews, P. Arthur, Jr., H. W. Jacobson, L. R. Melby, A. J. Playtis, W. H. Sharkey, *Macromolecules* **14**, **1981**, 1601 - 1603; P. E. Eaton, R. H. Mueller, G. R. Carlson, D. A. Cullison, G. F. Cooper, T.-C. Chou, E. P. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (8), **1977**, 2751 – 2767
- [64] M. J. Stewart, N. Shepherd, D. M. Service, *British Polymer Journal* **22**, **4**, **1989**, 319 – 325
- [65] A. H. E. Müller, *Polymer* **44**, **2003**, 1449 – 1458
- [66] G. F. D'Alelio, T. R. Hoffend, *J. Polym. Sci. A-1*, **5**, **1967**, 323 – 337; H. Zhang, E. Ruckenstein, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **35**, **1997**, 2901 – 2906
- [67] S. Ptacek, *Diplomarbeit*, MLU Halle-Wittenberg, **2005**
- [68] D. P. Curran, *Synthesis*, **1988**, 489
- [69] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **28**, **1995**, 1721; T. Ando, M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **29**, **1996**, 1070
- [70] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Progr. Polym. Sci.*, **32**, **2007**, 93 - 146
- [71] J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, **1995**, 5614
- [72] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rec.* **4**, **3**, **2004**, 159 - 175
- [73] V. Percec, B. Barboiu, H.-J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, **1998**, 305
- [74] F. Song, D. Pappalardo, A. F. Johnson, B. Rieger, M. Bochmann, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **40**, **10**, **2002**, 1484 – 1497
- [75] Dipl.-Ing. G. Wittmann, Dissertation, Technische Universität Darmstadt **2003**
- [76] H. J. Fischer, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **37**, **1999**, 1885
- [77] V. Percec, B. Barboiu, H.-J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, **1998**, 305; K. Matyjaszewski, S. Coca, S. G. Gaynor, Y. Nakagawa, S. M. Jo, *US-Pat.* 5789487, **1996**
- [78] F. Song, D. Pappalardo, A. F. Johnson, B. Rieger, M. Bochmann, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **40**, **10**, **2002**, 1484 – 1497
- [79] K. Matyjaszewski, S. Coca, S. G. Gaynor, M. Wei, B. E. Woodworth, *Macromolecules* **30**, **1997**, 7348
- [80] T. E. Patten, K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.* **10**, **1998**, 901; K. Matyjaszewski, *Chem. Eur. J.* **5**, **1999**, 3095; T. E. Patten, K. Matyjaszewski, *Acc. Chem. Res.* **32**, **1999**, 895
- [81] K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, **1997**, 674
- [82] Y. Shen, S. Zhu, F. Zeng, R. Pelton, *Macromol. Chem. Phys.* **201**, **2000**, 1169
- [83] G. Kickelbick, K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.* **20**, **1999**, 341
- [84] M. Destarac, J. M. Bessière, B. Boutevin, *Macromol. Rapid Commun.* **18**, **1997**, 967; G. L. Cheng, C. P. Hu, S. K. Ying, *Macromol. Rapid Commun.* **20**, **1999**, 303; G. L. Wang, C. P. Hu, S. K. Ying, *Polymer* **40**, **1999**, 2167
- [85] J. Xia, X. Zhang, K. Matyjaszewski, *Transition Metal Catalysis in Macromolecular Design Vol. 760* (eds. L. S. Boffa & B. M. Novak), Am. Chem. Soc., Washington **2000**
- [86] K. Matyjaszewski, W. Jakubowski, K. Min, W. Tang, J. Huang, W. A. Braunecker, N. V. Tsarevsky, *PNAS* **2006**, 103, 15309 - 15314
- [87] S. Faucher, S. Zhu, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **45**, **2007**, 553 - 565
- [88] T. Otsu, M. Yoshida, T. Tazaki, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **3**, **1982**, 133

- [89] T. Otsu, M. Yoshida, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 3, **1982**, 127
- [90] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* 26, **1993**, 2987
- [91] N. R. Cameron, A. J. Reid, *Macromolecules* 35, **2002**, 9890 – 9895
- [92] M. Beiner, K. Schroeter, E. Hempel, S. Reissig, E. Donth, *Macromolecules* 32, **1999**, 6278 – 6282
- [93] D. Jehnichen, D. Pospiech, L. Häußler, P. Friedel, S. S. Funari, J. Tsuwi, F. Kremer, *Z. Kristallogr. Suppl.* 26, **2007**, 605 – 610; D. Jehnichen, D. Pospiech, L. Häußler, P. Friedel, A. Gottwald, S. Kummer, *Materials Science Forum Vols. 443 – 444*, **2004**, 223 – 226
- [94] S. Hiller, O. Pascui, H. Budde, O. Kabisch, D. Reichert, M. Beiner, *New Journal of Physics* 6, **2004**, 10
- [95] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, **1953**
- [96] I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, **1998**
- [97] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *The Solubility of Nonelectrolytes*, 3rd edition, Reinhold Publishing Cooperation, New York **1950**
- [98] R. A. L. Jones, *Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Soft Condensed Matter*, www.shef.ac.uk/physics/people/rjones/PDFs/PHY369
- [99] C. Sadron, *Angew. Chem. Internat. Edit. Vol. 2, No. 5*, **1963**, 248 – 250
- [100] E. Vanzo, *J. Polym. Sci. A-1*, 4, **1966**, 1727 – 1730
- [101] H. Hendus, K. H. Illers, E. Ropte, *Kolloid-Zeit. U. Zeit. F. Polymere*, 110, **1967**, 216 – 217
- [102] S. D. Hofmann, Dissertation, MLU Halle-Wittenberg, **1998**; A. Gottwald, Dissertation, TU Dresden **2003**; A. Dix, Dissertation, MLU Halle-Wittenberg, **2007**
- [103] E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt, *Leitfaden der Polymercharakterisierung*, Akademie-Verlag Berlin **1982**
- [104] A.-C. Shi, J. Noolandi, H. Hoffmann, *Macromolecules* 27, **1994**, 6661 – 6664
- [105] V. Abetz, Assemblies in Complex Block Copolymer Systems, in A. Ciferri, *Supramolecular Polymers*, Marcel Dekker, **2000**, 261 – 322
- [106] D. M. Hall, T. Lookman, G. H. Fredrickson, S. Banerjee, *Phys. Rev. Lett.* 97, **2006**, 114501
- [107] F. S. Bates, G. H. Frederickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41, **1990**, 525; R. Keska, D. Pospiech, K. Eckstein, D. Jehnichen, S. Ptacek, L. Häußler, P. Friedel, A. Janke, B. Voit, B., *Journal of Nanostructured Polymers and Nanocomposites* 2, **2006**, 43 – 52
- [108] D. J. Meier, *J. Polym. Sci. C26*, **1969**, 81
- [109] E. A. Di Marzio, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, 2101
- [110] E. Helfand, Z. R. Wasserman, *Macromolecules* 9, **1976**, 879
- [111] G. H. Frederickson, E. Helfand, *J. Chem. Phys.* 87, **1987**, 697; F. S. Bates, G. H. Frederickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41, **1990**, 525; Bates und Frederickson, *Physics Today*, Feb. **1999**, 31 – 38; A. N. Semenov, *Soviet Phys. JETP* 61, **1985**, 733
- [112] E. Helfand, Z. R. Wasserman, *Developments in Block Copolymers*, I. Goodman, Ed., Applied Science Publishers Ltd., London, **1982**
- [113] F. Bates, *Faraday Discuss.*, 98, **1994**, 7-18; F. S. Bates, J. H. Rosedale, G. H. Frederickson, *J. Chem. Phys.* 92, 10, **1990**, 6225; F. S. Bates, H. E. Bair, M. A. Hartney, *Macromolecules* 17, **1984**, 1987 – 1993
- [114] D. Pospiech, A. Gottwald, D. Jehnichen, P. Friedel, A. John, C. Harnisch, D. Voigt, G. Khimich, A. Y. Bilibin, *Colloid Polym. Sci.* 280, **2002**, 1027 – 1037; D. W. Van Krevelen, *Properties of polymers, their correlation with chemical structure, their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, Elsevier, Amsterdam **1990**; K. L. Hoy, *J. Paint Technol.* 42, **1978**, 76; P. A. Small, *J. Appl. Chem.* 3, **1953**, 71
- [115] T. Ohta, K. Kawasaki, *Macromolecules* 19, 10, **1986**, 2621 – 2632

- [116] P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, **1979**, Kap. IV, Incompatibility and Segregation; P.-G. de Gennes, *Macromol. Symp.* **191**, **2003**, 7 – 10
- [117] L. Leibler, *Macromolecules* **13**, **6**, **1980**, 1602 – 1617
- [118] H. Benoit, G. Hadziannou, *Macromolecules* **21**, **1988**, 1449
- [119] A. M. Mayes, M. Olvera de la Cruz, *J. Chem. Phys.*, **91**, **1989**, 7228
- [120] S. L. Aggarwal, *Polymer* **17**, **1976**, 938
- [121] P. Tang, F. Qiu, H. Zhang, Y. Yang, *Phys. Rev.* **69**, **2004**, 031803
- [122] W. Zheng, Z.-G. Wang, *Macromolecules* **28**, **21**, **1995**, 7215 – 7223
- [123] Z. Guo, G. Zhang, F. Qiu, H. Zhang, Y. Yang, A.-C. Shi, *Phys. Rev. Lett.* **101**, **2008**, 028301
- [124] P. Friedel, A. John, D. Pospiech, D. Jehnichen, R. Netz, *Macromolecular Theory and Simulation* **11**, **2002**, 785-793; P. Friedel, D. Pospiech, D. Jehnichen, J. Bergmann, C. K. Ober, *Journal of Polymer Science. B, Polymer Physics* **38**, **2000**, 1617-1625; P. Friedel, J. Bergmann, T. Taut, J. Tobisch, D. Pospiech, D. Jehnichen, *Polymer* **41**, **2000**, 3791 - 3795; A. John, P. Friedel, D. Pospiech, D. Jehnichen, A. Gottwald, *Macromolecular Theory and Simulation* **13**, **2004**, 702-710
- [125] S. H. Anastasiadis, T. P. Russel, S. K. Satija, C. F. Majkrzak, *Phys. Rev. Lett.* **62**, **1989**, 1852
- [126] A. Knoll, A. Horvat, K. S. Lyakhova, G. Krausch, G. J. A. Sevink, A.V. Zvelindovsky, R. Magerle, *Phys. Rev. Letters* **89**, **3**, **2002**; A. Horvat, K. S. Lyakhova, G. J. A. Sevink, A. V. Zvelindovsky, R. Magerle, *J. Chem. Phys.* **120**, **28**, **2004**, 1117; M. Geoghegan, C. Wang, N. Rehse, R. Magerle, G. Krausch, *J. Phys. Condens. Matter* **17**, **2005**, 389 – 402
- [127] S. B. Darling, *Prog. Polym. Sci.* **32.**, **2007**, 1152 – 1204
- [128] B. A. Rozenberg, R. Tenne, *Prog. Polym. Sci.* **33**, **2008**, 40 – 112; M. Pitkethy, *Materials today* **6**, **12**, *Supplement 1*, **2003**, 36 – 42
- [129] G. Kolbe, *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität Jena **1956**
- [130] W. Stöber, A. Fink, *J. Colloid Interface Sci.* **26**, **1968**, 62
- [131] W.-H. Huang, C.-H. Sun, W.-L. Min, P. Jiang, B. Jiang, *J. Phys. Chem.* **112**, **45**, **2008**, 17586 – 17591
- [132] D. Pospiech, B. Kretzschmar, M. Willeke, A. Leuteritz, D. Jehnichen, A. Janke, M. Omastová, *Polymer Engineering and Science* **47**, **2007**, 1262-1271
- [133] N. Halas, *ACS Nano* **2**, **2**, **2008**, 179–183
- [134] C. Zollfrank, H. Scheel, P. Greil, *Adv. Mater.* **19**, **2007**, 984
- [135] A.-W. Xu, Y. Ma, H. Cölfen, *J. Mater. Chem.* **17**, **2007**, 415 – 449
- [136] H. Cölfen, *Macromol. Rapid Commun.* **22**, **2001**, 219 – 252
- [137] D. Sanchez, H. Arribart, M. Madeleine, G. Guille, *Nature Materials*, **4**, **2005**, 277 – 288
- [138] P. Yang, *Science* **282**, **1998**, 2244 – 2246
- [139] F. J. Arriagada, K. Osseo-Asare, *J. Colloid Interface Sci.* **170**, **1995**, 8 – 17; L. Wang, K. Wang, S. Santra, X. Zhao, L. Hilliard, J. Smith, Y. Wu, W. Tan, *Anal. Chem.*, **2006**, 646 – 654
- [140] Z. W. Pan, Z. R. Dai, C. Ma, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (8), **2002**, 1817 – 1822
- [141] L. Jin, J. Wang, G. Cao, W. C.H. Choy, *Physics Letters A*, **372**, **25**, **2008**, 4541 – 4660
- [142] J.-X. Wang, Z.-H. Wang, J.-F. Chen, J. Yun, *Materials Research Bulletin* **43**, **12**, **2008**, 3374 - 3381
- [143] M. Nedelcu, J. Lee, E. J. W. Crossland, S. C. Warren, M. C. Orilall, S. Guldin, S. Hüttner, C. Ducati, D. Eder, U. Wiesner, U. Steiner, H. J. Snaith, *Soft Matter* **5**, **2009**, 134 – 139; Y. Piao, A. Burns, J. Kim, U. Wiesner, T. Hyeon, *Adv. Funct. Mater.* **18**, **2008**, 3745 – 3758; M. Kampermann, M. A. Fierke, C. B. W. Garcia, U. Wiesner, *Macromolecules* **41**, **2008**, 8745 – 8752; M. Templin, A. Franck, A. Du Chesne, H.

- Leist, Y. Zhang, R. Ulrich, V. Schädler, U. Wiesner, *Science* 278, **1997**, 1795 – 1798; S. Warren, F. J. DiSalvo, U. Wiesner, *Nature Materials* 6, **2007**, 156–161
- [144] S. Renker, S. Mahajan, D. T. Babski, I. Schnell, A. Jain, J. Gutmann, Y. Zhang, S. M. Gruner, H. W. Spiess, U. Wiesner, *Macromol. Chem. Phys.* 205, **2004**, 1021 – 1030
- [145] M. Lewin, A. Mey-Marom, R. Frank, *Polymers for Advanced Technologies* 16, **2005**, 429 – 441
- [146] P. F. W. Simon, R. Ulrich, H. W. Spiess, U. Wiesner, *Chem. Mater.* 13, **2001**, 3464 – 3486
- [147] A. Jain, G. Toombes, L. Hall, S. Mahajan, C. Garcia, W. Probst, S. Gruner, U. Wiesner, *Angew. Chemie, Int. Ed.* 44, **2005**, 1226 – 1229
- [148] Y. Chen, J. Du, M. Xiong, K. Zhang, H. Zhu, *Macromol. Rapid Commun.* 27, **2006**, 741 – 750
- [149] J. Yuan, Y. Xu, A. Alther, S. Bolisetty, M. Schumacher, H. Schmalz, M. Ballauff, A. H. E. Müller, *Nature Materials* 7, **2008**, 717 – 722
- [150] B. Trathnigg, *Size-exclusion Chromatography of Polymers, Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R. A. Meyers (Ed.) , John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2000**, 8008 – 8034; H. G. Barth, B. E. Boyes, C. Jackson, *Anal. Chem.* 70, **1998**, 251R-278R
- [151] H. Benoit, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 34, **1996**, 1831 - 1832; H. Benoit, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 34, **1996**, 1703 - 1704
- [152] D. Berek, *Macromol. Symp.* 231, **2006**, 134 – 144, D. Berek, I. Capek, R. Mendichi, S. Lábatová, *Macromol. Chem. Phys.* 207, **2006**, 2074 – 2083
- [153] B. G. Belenkii, E. S. Gankina, P. P. Nefedov, M. A. Lazareva, T. S. Savitskaya, M. D. Volchikhina, *J. Chromatogr.* 108, **1975**, 61
- [154] S. Park, I. Park, T. Chang, C. Y. Ryu, *J. Am. Chem. Soc.* 126, **2004**, 8906
- [155] D. Berek, *Materials Research Innovation* 4, **2001**, 365 – 374; D. Berek, *J. Chromatogr. A.* 950, **2002**, 75 – 80; D. Berek, *Chromatographia* 57, **2003**, 45 – 54; D. Berek, *Macromol. Symp.* 195, **2003**, 147 – 164; D. Berek, *Macromol. Symp.* 216, **2004**, 145 – 163; D. Berek, *Macromol. Chem. Phys.* 206, **2005**, 1915 – 1927; D. Berek, *Macromol. Symp.* 231, **2006**, 134 – 144; D. Berek, I. Capek, R. Mendichi, S. Labátová, *Macromol. Chem. Phys.* 207, 22, **2006**, 2074 – 2083
- [156] D. Berek, *Macromol. Chem. Phys.* 209, **2008**, 695 – 706; D. Berek, *Macromol. Chem. Phys.* 209, **2008**, 2213 – 2222
- [157] D. Berek, Veröffentlichung in Arbeit
- [158] M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, *Polymeranalytik II*, Thieme **1977**
- [159] B. Chu, B. S. Hsiao, *Chem. Rev.* 101, **2001**, 1727-1761; D. Jehnichen, *GDCh-Kurs* 665, Dresden **2004**; M. D. Foster, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 24, 3, **1993**, 179 – 241; K. Busse, J. Kressler, *Physikalische Methoden der Werkstoffcharakterisierung*, MLU Halle-Wittenberg; W. Brown, K. Mortensen, *Scattering in Polymeric and Colloidal Systems*, Gordon and Breach Science Publishers, **2000**; M. Rauscher, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1995**
- [160] A. Böker, Dissertation, Bayreuth, **2002**
- [161] P. Busch, D. Posselt, D.-M. Smilgies, M. Rauscher, C. M. Papadakis, *Macromolecules* 40, **2007**, 630; J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, P. Georgopoulos, *J. Appl. Cryst.* 22, **1989**, 528 - 532
- [162] D.-M. Smilgies, P. Busch, D. Posselt, C. M. Papadakis, *Synchrotron Radiation News, Issue 15*, 5, **2002**, 35 – 42
- [163] B. Lee, I. Park, J. Yoon, S. Park, J. Kim, K.-W. Kim, T. Chang, M. Ree, *Macromolecules* 38, **2005**, 4311 – 4323; B. Busch, M. Rauscher, D.-M. Smilgies, D. Posselt, C. M. Papadakis, *J. Appl. Crystallogr.* 39, **2006**, 433 – 442; D. Jehnichen, D. Pospiech, R. Keska, S. Ptacek, A. Janke, S. S. Funari, A. Timmann, C. M. Papadakis, *JNPN* 4, **2009**, 119 - 127

- [164] A. Schönhals, *Novocontrol application note dielectrics 1*, **1998**
- [165] W. Stockmayer, *Pure and Appl. Chem.* **15**, **1967**, 539
- [166] N. Hao, Dissertation, TU Berlin **2007**; M. T. V. Plaza, Dissertation, Lissabon **2007**
- [167] M. Dionísio, N. M. Alves, J. F. Mano, *e-Polymers* **2004**
- [168] F. Kremer, A. Schönhals, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer Verlag Berlin, **2003**
- [169] J. Runt, J. Fitzgerald, *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials*, ACS Washington, **1997**; R. M. Soliman, *Dissertation*, Rostock **2004**
- [170] N. A. Nikonorova, T. I. Borisova, E. B. Barmatov, P. Pissis, R. Diaz-Calleja, *Polymer* **43**, **2002**, 2229 – 2238; J. Van Turnhout, *Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets*, Amsterdam, Elsevier, **1975**
- [171] G. Williams, D. K. Thomas, *Novocontrol application note dielectrics 3*, **1998**; J. Van Turnhout, *Polym. J.* **2**, **1971**, 173
- [172] J. Scherble, B. Stark, B. Stühn, J. Kressler, H. Budde, S. Höring, D. Schubert, P. Simon, M. Stamm, *Macromolecules* **32**, **1999**, 1859
- [173] A. Postma, T. P. Davis, A. R. Donovan, G. Li, G. Moad, R. Mulder, M. S. O'Shea, *Polymer* **47**, **6**, **2006**, 1899 - 1911
- [174] M. Laurenti, Master Thesis, Dresden **2006**
- [175] D. Garg, S. Höring, J. Ulbricht, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **5**, **1984**, 615
- [176] B. Wunderlich, M. Pyda, The Advanced Thermal Analysis System ATHAS, <http://athas.prz.rzeszow.pl>
- [177] <http://polymerdata.com>
- [178] I. W. Hamley, M. D. Gehlsen, A. K. Khandpur, K. A. Koppi, J. H. Rosedale, M. F. Schulz, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, *J. Phys. II France* **4**, **1994**, 2161 - 2186
- [179] D. Jehnichen, D. Pospiech, R. Keska, S. Ptacek, A. Janke, S. S. Funari, A. Timmann, C. M. Papadakis, *JNPN* **4**, **4**, **2008**, 119 – 128
- [180] M. Beiner, J. Korus, and E. Donth, *Macromolecules* **30**, **1997**, 8420 – 8424; M. Beiner, K. Schröter, E. Hempel, S. Reissig, E. Donth, *Macromolecules* **32**, **1999**, 6278 – 6282; E. Hemperl, S. Kahle, R. Unger, E. Donth, *Thermochimica Acta* **329**, **1999**, 97; M. Wind, R. Graf, S. Renker, H. W. Spiess, *Macromol. Chem. Phys.* **206**, **2005**, 142
- [181] F. Näther, Semesterarbeit, HTW Dresden, **2007**
- [182] R. Taurino, Dissertation, Perugia, Italien, **2008**
- [183] P. Pissis, A. Anagnostopoulou-Konsta, L. Apekis, D. Daoukaki-Diamanti, C. Christodoulides, *J. Non-Cryst Solids* **131–133**, **1991**, 1174; S. Kripotou, P. Pissis, V. A. Bershtein, P. Sysel, R. Hobzova, *Polymer* **44**, **9**, **2003**, 2781-2791
- [184] H. Gilman, A. H. Haubein, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, **1944**, 1515; H. Gilman, F. K. Cartledge, *J. Organometal. Chem.* **2**, **1964**, 447
- [185] <http://www.sdicompany.com/en/principle/index.html>
- [186] <http://www.gnuplot.info>
- [187] <http://staff.aist.go.jp/a.noda/programs/ternary/ternary-en.html>

Versicherung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2006 bis April 2009 am Leibniz-Institut für Polymerforschung e. V. im Rahmen der Europäischen Exzellenzinitiative Network of Excellence Nanofun-Poly zu Nanostrukturierten Polymeren und auf Polymeren basierenden Nanokompositmaterialien im internen Projekt 4 *Darstellung, Charakterisierung und Anwendung von nanostrukturierten Oberflächen auf Methacrylat-Basis*, unter wissenschaftlicher Betreuung von Frau Dr. habil. PD D. Pospiech und Frau Prof. B. Voit angefertigt.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Frühere Promotionsverfahren haben nicht stattgefunden.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 17. Juli 2008 in vollem Umfang an.

Dresden, d. 30. April 2009